



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Electro-Mechanical 분석 방법을 통한
비정질 In-Ga-Zn-O 의 전기적 특성
및 구조 완화에 대한 연구

Electrical Property & Structural Relaxation of
Amorphous In-Ga-Zn-O investigated by
Electro-Mechanical Analysis

2017년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

진 민 기

초록

비정질 산화물의 가장 큰 특징은 수정(crystal)물질과 달리 원자의 배열이 불규칙적으로 이루어져 있다는 것이다. 불규칙한 원자 구조로 인해 기계적인 특성, 대면적화의 용이성, 투명성 등 다양한 측면에서 우수한 성질을 보여주어 기존의 반도체 물질을 뛰어 넘을 수 있는 차세대 반도체 소자 물질로 주목 받고 있다.

열역학 적으로 준안정상인 비정질 산화물은 유리전이 온도 이하에서도 구조 완화로 인해 원자의 재배열이 일어나고, 이 과정에서 물질의 특성이 변화한다고 보고되고 있다. 하지만 이러한 현상에 대한 완벽한 이해 및 조절 방법에 대한 연구가 부족한 상황이다. 현재 활발히 연구가 진행되고 있는 비정질 산화 In-Ga-Zn-O(IGZO)를 예시로 들면, 전기적 특성을 결정짓는 주 요소인 O 원자의 주변환경에 따라 다양한 전자 준위를 가진다고 알려져 있으며, 구조 완화 과정에서 O 주변 원자 환경이 변화하여 전자 준위의 분포가 변화하고 전기적 특성이 변화할 수 있다고 알려져 있지만 이를 제어할 수 있는 방안에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 비정질 산화물의 위와 같은 문제는 반도체소자의 신뢰성 측면과 특성 조절 측면에서 문제점으로 대두되고 있으며, 보다 정밀한 비정질 산화물 반도체 소자 개발을 위해서는 반도체 산화물 내 원자간 환경 변화에 따른 구조 완화 현상에 대한 이해가 필요하며 이를 기반으로 비정질 산화물의 특성 조절 방안에 대한 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 비정질 IGZO 내에서 전기적 특성과 가장 연관 있다고 알려진 O 원자와의 결합이 가장 높은 Ga 의 화학양론을 조절 하고 이에 따른 구조 완화 현상과 전기적 특성의 변화를 관찰 하였다. Ga 의 화학양론은 co-sputtering 을 통해 조절하였으며, 열처리 과정에서 발생하는 구조 완화 현상을 박막의 곡률 변화를 통해 관찰하였고 이를 전기적 특성의 변화와 연관 지었다.

Ga 의 화학양론이 높을수록 같은 열처리 조건에서 낮은 전도도 (conductance)보였으며 이는 Ga 의 양이 증가함으로써 O 와의 평균 결합에너지가 증가하고 O deficient 한 donor 의 생성이 줄어들므로 인한 것으로 예측된다. Ga 의 화학양론과 상관없이 낮은 온도 구간(~ 300 °C)에서는 열처리 시간에 상관없이 전도도가 거의 일정하게 유지되는 것을 확인 하였으며, 400 °C 온도 구간부터 열처리 시간에 따른 전도도의 증가가 관찰되었다. 500 °C 구간에서는 Ga 화학양론이 낮은 경우(1.5) 전류의 흐름이 금속과 비슷한 수준으로 흐르는 것을 확인하였고, 기판 온도 증가에 따라 저항이 증가하는 metallic 한 성질을 보여 주었다. 이와 동시에 전도도의 dependence 가 사라졌으며, 이를 통해 Ga 의 화학양론이 낮은 경우 높은 열처리 온도 조건에서 O 와 관련된 donor 들이 정렬되어 특정한 전도 경로를 만드는 것으로 예측된다. 반대로 Ga 의 화학양론이 높은 경우 높은 열처리 온도구간에서도 면적 dependence 가 유지되었으며, local 한 전도 경로를 만들지 않는 것으로 예측된다.

온도구간에 따라서 열처리 시간에 따른 전도도의 변화는 온도에 따른 박막의 곡률 변화로 해석하였다. 약 300 °C 구간까지 박막의 곡률 증가치는 낮았으며, 이는 박막의 밀집화 현상이 크게 일어나지 않은 것에 기인하는 것으로 해석된다. 열처리 시간에 따라 전도도의 변화를 보였던 300 °C 이후 온도 구간 이후에서는 박막의 곡률이 급격히 증가하고 박막의 밀집화 현상이 급격히 일어남에 따라 전도도가 열처리 시간에 따라 증가하는 현상으로 해석된다. 위 현상은 Ga 의 화학양론에 상관없이 공통적으로 관찰된 특성으로 유리 전이 온도 등의 특성은 크게 변화하지 않았다.

본 연구에서는 비정질 IGZO 내에서 양이온의 화학양론 조절하여 O 의 원자 환경을 변화시키고 구조완화에 따른 전기적 특성 변화를 조절하고자 하였으며 비정질 산화물의 전기적 특성의 변화를 박막의 기계적 곡률 변화로 예측하는 방법을 제시하고자 하였다.

표제어: 비정질 산화물, 구조 완화, 양이온, 밀집화, IGZO, 화학양론,
전기적 특성, 박막 곡률

학 번: 2015-22760

목차

1. 서론

1.1. 비정질 산화물 반도체의 필요성	1
1.2. 비정질 구조 완화 이해의 중요성	2
1.3. 본 논문의 구성	3

2. 이론적 배경

2.1. 비정질 IGZO(InGaZnO)의 subgap state	4
2.2. 비정질 물질의 구조 완화	
2.2.1. 온도 구간에 따른 구조 완화	4
2.2.2. 구조 완화에 따른 비정질 전기적 특성 변화	7
2.3. 금속-부도체 전이 (metal-insulator transition)	11
2.4. 박막 밀집 화(densification)에 따른 곡률 변화	11

3. 실험방법

3.1. 전극 물질 및 산화물 조성 선정	15
3.2. 반도체 소자 디자인	15
3.3. 비정질 산화물 및 금속 박막 증착	16
3.4. Post annealing	18
3.5. 소자 전기적 특성 평가	18
3.6. 박막 곡률 평가	19

4. 결과 및 고찰

4.1. 소자 단면 TEM image	21
4.2. 증착 조건에 따른 Ga 화학양론	21
4.3. 열처리에 따른 Mo 확산 거동	21

4.4.	Ga 화학양론에 따른 O binding energy	26
4.5.	Ga 화학양론에 따른 전기적 특성 변화	
4.5.1.	열처리 조건에 따른 전류-전압 곡선 및 전도도	26
4.5.2.	온도에 따른 저항 변화	29
4.5.3.	면적에 따른 전도도 변화	35
4.5.4.	금속-부도체 변이	36
4.6.	열처리에 따른 박막 곡률의 변화	
4.6.1.	Ga 화학양론에 따른 곡률 변화 거동	38
4.6.2.	Ga 화학양론에 따른 T_g 변화	41
5.	요약 및 결론	46
	참고문헌	48
	Abstract	52

LIST OF TABLES

Table. 4.1	Bonding energy of Cations with oxygen in IGZO ^[27,28] .
-------------------	--

LIST OF FIGURES

Figure. 2.1	Various coordination structures of oxygen deficient related defects ^[7] .
Figure. 2.2	Density of state of amorphous IGZO due to oxygen deficient related defects ^[7, 21] .
Figure. 2.3	Reduction of free volume of amorphous material below glass transition temperature ^[12] .
Figure. 2.4	Relaxation behavior of amorphous materials according to exposed temperature ^[19] .
Figure. 2.5	(a) Reduction in amorphous IGZO thickness after annealing ^[12] . (b) Doping concentration with annealing temperature and time ^[12] .
Figure. 2.6	Resistance change of GST due to phase transition with annealing temperature ^[22] .
Figure. 2.7	Ordering of oxygen vacancies causing metal-insulator transition in GST ^[23] .

- Figure. 2.8** Curvature change of thin-film on substrate with volume expansion and shrinkage^[17].
- Figure. 3.1** (a) Schematics of device structure with capping layer.
(b) Fabricated devices with same structure.
- Figure. 3.2** Multi-beam optical sensor for curvature measurement of thin-film with heat cycle^[17].
- Figure. 4.1** Cross section TEM image of as fabricated devices.
- Figure. 4.2** Cation profiles of as fabricated IGZO films with deposition conditions.
- Figure. 4.3** Binding energy of O with 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.
- Figure. 4.4** SIMS result after 500 °C 1h annealing for 1.5, 9.3 Ga stoichiometry amorphous thin-film.
- Figure. 4.5** *I-V* curve with annealing temperature and annealing time in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.
- Figure. 4.6** Conductance (at -1, 1 V) with annealing temperature and annealing time in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.
- Figure. 4.7** (a) *I-V* curve of 1.5 Ga_x device with substrate temperatures and annealing conditions.
(b) Resistance (at 0.2 V) with substrate temperature and annealing conditions in 1.5 Ga stoichiometry device.

- Figure. 4.8** (a) I-V curve with substrate temperatures in 1.5 and 9.3 Ga stoichiometry devices after 500 °C annealing.
- (b) Resistance (at 0.2 V) of 1.5, 9.3 Ga stoichiometry devices with substrate temperature.
- Figure. 4.9** Area dependence of conductance in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry devices with annealing conditions.
- Figure. 4.10** Schematics of suggestion for local conduction path caused by arrangement of oxygen deficient related defects.
- Figure. 4.11** (a) Curvature change during heat cycle with 1.5, 3.5, 9.3 devices.
- (b) T_g and T_i with Ga stoichiometry.
- Figure. 4.12** (a) Specific volume of crystalline IGZO(calculated) and amorphous IGZO(measured with XRR) and free volume ratio in amorphous oxide with 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.
- (b) XRR data for amorphous IGZO with 1.5, 3.5, 9.5 Ga stoichiometry.

1.서론

1.1. 비정질 산화물 반도체의 필요성

반도체 소자는 1947년 미국의 벨 연구소에서 개발된 최초의 트랜지스터 이후 매우 빠른 발전을 거듭해 왔다. 소자 내의 선 폭의 감소뿐만 아니라 삼차원 적인 구조적 개선과 함께 성능은 기하급수적으로 개선되어왔다. 이러한 발전을 기반으로 현재의 스마트폰, 태블릿 등이 등장하였고 이러한 전자 소자로 인해 인류의 삶의 수준이 향상되었다.

하지만 미래의 전자기기는 단순히 휴대용 기기의 수준을 넘어 인체 부착형, 인체 삽입형, 플렉서블 디스플레이, 초대면적 디스플레이 등의 형태로 발전하길 요구 받고 있다. 이에 맞추어 새로운 형태의 소자 제작에 관한 연구가 활발히 진행 되고 있다^[25,26]. 차세대 소자로의 발전은 단순히 성능적인 측면에서 개선이 요구 될 뿐만 아니라 그 사용처가 다양할 것으로 예상되어 아니라 기계적 유연성, 투명성, 대면화의 용이성 등 다양한 측면에서 기존의 반도체 재료보다 우수한 성질을 보여야 한다.

차세대 반도체 소자 재료로서 주목 받는 물질은 다양한 산화수를 가지는 alivalent 양이온으로 구성된 비정질 산화물이다. 비정질 산화물 중에서도 호서노 그룹에서 개발한 IGZO(In-Ga-Zn-O)^[1,2,3] 물질이 주목 받고 있다. 2004년 비정질 IGZO를 이용한 TFT의 개발을 시점으로, 수많은 연구자들이 비정질 산화물을 이용한 소자 개발에

뛰어들기 시작했고, 현재까지 diode, 비 휘발성 메모리, 플렉서블 디스플레이 등 다양한 소자 형태로서의 연구가 진행되었다^[4,5,6,7]. 비정질 산화물이 차세대 반도체 재료로서 주목 받는 이유는 다음과 같다. 비정질 산화물은 저온 공정을 통해 증착이 가능하여 경제성 측면에서 이점을 가지고, 큰 S 오비탈을 가져 전도 경로가 특정되어 있지 않아 n-type 성능에서 우수한 성질을 나타낸다^[8,10]. 비정질의 특성상 구조가 불규칙하여 grain boundary, dislocation이 존재하지 않아 대면적화에 유리하고 기계적 유연성(flexibility)에서도 이점을 가지고 있다^[8]. 외부 물질의 확산을 통해서 resistive switching과 같은 새로운 전기적 기능을 부여할 수 있다^[9,11]. 또한 band gap의 크기가 약 3 eV로 가시광선 영역에서 투명하고, 기존의 반도체 소자 물질과 호환성을 갖추고 있어 단순히 성능적 측면뿐만 아니라 기존 소자와의 동반 발전 가능성을 가지고 있다^[10,15, 30].

1.2. 비정질 구조 완화 이해의 중요성

비정질 물질은 열역학 적으로 준 안정상으로 유리 온도 이전의 저온 구간에서도 구조 완화에 의한 변화가 발생한다. 이러한 변화는 박막의 전기적 특성에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다^[13]. 예를 들어 구조 완화에 따라 박막의 두께가 얇아 지면서 subgap state들이 변화하여 doping 농도가 증가하는 현상이 있다^[12].

원자 재배열에 의한 구조완화는 비정질 물질의 특성을 조절하기 위해 깊이 이해 되어야 한다^[36]. 하지만 현재까지 비정질 반도체 소자에 대한 연구는 소자 구현에 치중 되어 있거나 특정 조건에 따른 성질 변화만을 다루고 있는 경우가 많다. 구조 완화에 따른 subgap state의 변화 및

박막의 밀집화 현상 등은 보고 되고 있다^[13,14]. 하지만 구조 완화에 대한 완벽한 이해를 위해서는 구조 완화에 영향을 줄 수 있는 요소를 찾아 해당 요소의 변화에 따른 경향성 연구가 필요하다고 생각된다.

반도체 소자 재료로서 전기적 특성은 매우 중요한 성질로 구조 완화에 대한 이해가 기반이 된다면 비정질 소자의 특성 조절에 있어 큰 이점을 가지고 올 수 있을 것이라고 예상한다. 특히 열처리 과정에서의 이해가 기반이 된다면 비정질 물질 조절에 의한 특성 조절뿐만 아니라 열처리 과정을 통한 전기적 특성 조절이 가능해지기 때문에 더욱 다양한 성능을 보일 수 있는 소자의 개발이 가능하다고 생각된다.

1.3. 본 논문의 구성

본 논문은 비정질 IGZO 내에서 Ga 화양 양론에 따른 전기적 특성 변화에 대한 결과물을 다루고 있으며, 이러한 전기적 특성의 변화를 물리적인 변화를 측정함으로써 예측 할 수 있는 방법에 대해 다루고 있다. 비정질 산화물의 구조 완화 현상을 보다 정확하게 관찰하기 위해 외부 기체와의 반응을 차단한 소자 구조를 통해 실험을 진행하였다.

총 5장으로 이루어져있으며, 2장에서는 본 연구에서 비정질 IGZO의 전기적 특성 변화와 곡률 변화를 해석 할 때 필요한 이론적 배경을 다루고 있다. 3장에서는 본 실험에서 사용한 비정질 산물의 소자 구조, 박막 구조와 더불어 물질의 증착 방법, 전기적 및 물리적 특성 측정 방법에 대해 설명되어 있다. 4장은 실험을 통해 얻은 결과물과 이를 해석하는 내용을 담고 있으며, 5장에서는 본 연구의 결론 및 제안과 함께 비정질 산화물의 특성 조절 방법에 대해 제시 하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 비정질 IGZO(InGaZnO₄)의 subgap state

비정질 물질은 crystalline 구조와 달리 규칙적인 원자 배열의 구조를 가지고 있지 않다. 이러한 이유로 비정질 IGZO는 다양한 subgap state를 가지게 된다^[7]. 아래 Fig.2.1은 IGZO내에서 oxygen vacancy가 가질 수 있는 local coordination을 나타낸 자료이다^[7]. Fig.2.2와 같이 oxygen vacancy가 노출된 환경에 따라 Deep donor, shallow donor 및 electron trap과 같은 state들을 가지게 된다^[7].

2.2. 비정질 물질의 구조 완화

2.2.1. 온도 구간에 따른 구조 완화

비정질 물질은 crystalline 물질과 달리 원자간의 배열이 일정하지 않고 불규칙 적인 배열을 가지고 있다. 이러한 불규칙 적인 배열로 인해 free volume이라는 것이 존재하게 된다. 이러한 구조로 인해 비정질 물질은 열역학적으로 불안정한(준안정상, meta-stable) 상태에 놓여있게 된다^[12]. 불안정한 상태로 인해 유리 전이 온도(T_g)이하에서 열처리를 하여도 원자의 재배열이 일어나면서 free volume이 줄어드는 현상이 있고 이러한 현상을 structural relaxation(SR)이라고 부른다^[7,12,16,17,18] (Fig.2.3). 이러한 변화는 아래 Fig.2.3에서 볼 수 있듯이, T_g 이하의 온도에서 열처리 온도가 높을수록 구조 완화에

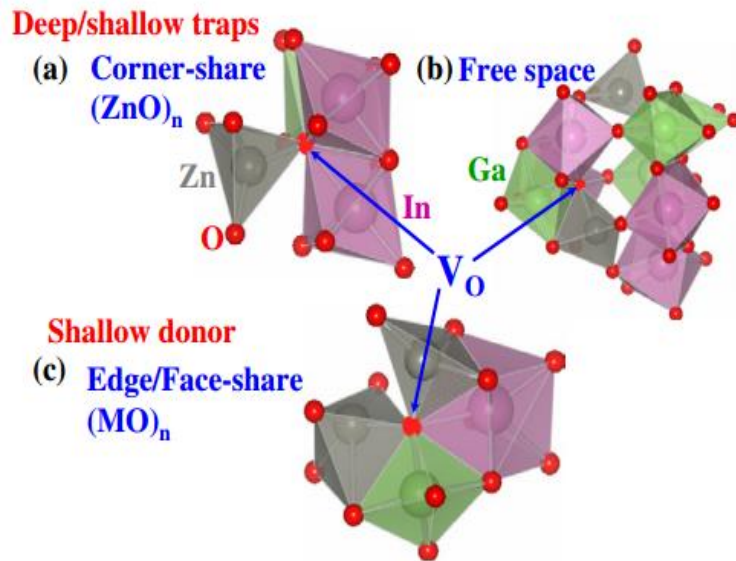


Figure. 2.1 Various coordination structures of oxygen deficient defects^[7].

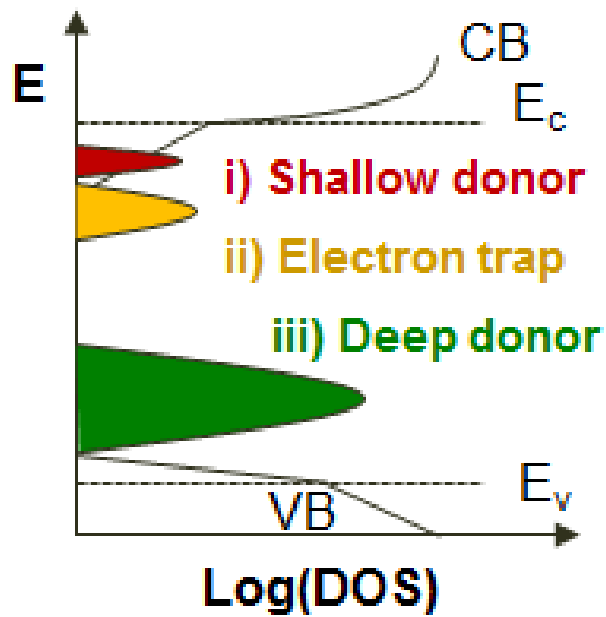


Figure. 2.2 Density of state of amorphous IGZO due to oxygen deficient realted deftect^[7,12].

의한 free volume의 감소가 더욱 크게 나타난다^[12]. 구조 완화 현상은 T_g 를 기준으로 구조 완화의 거동이 달라지게 되며 T_g 보다 낮은 영역, T_g 근처 영역, T_g 이상의 온도 영역으로 나누어 볼 수 있다^[19,20]. Fig.2.4와 같이 3 영역으로 볼 수 있으며, 이번 연구에서 주요 적으로 살펴볼 구간은 C, B 구간에 해당된다^[19]. 유리 전이 온도보다 매우 낮은 온도 구간에서는 원자의 local site 에서 short-range-order 수준에서 원자간의 이동이 일어나고, 유리 전이 온도 부근에서는 원자간의 long-range-order 수준에서 원자의 이동이 일어난다고 알려져 있다^[21].

2.2.2. 구조 완화에 따른 비정질의 전기적 특성 변화

앞서 2.1에서 언급한 것처럼 IGZO 내에서 oxygen deficient related defect의 환경에 따라 다양한 subgap state들이 존재한다^[7]. 또한 이러한 state들은 구조 완화 현상에 의해서 변경 될 수 있으며 전기적 특성이 변화 할 수 있다고 알려져 있다^[12]. Fig.2.5에서 볼 수 있듯이 IGZO의 열처리에 따라서 물리적인 두께의 감소가 발생하는 것이 확인되었고(Fig.2.5(a)) subgap state의 변화가 발생하면서 doping 농도가 바뀌어 전기적 특성에도 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다^[12](Fig.2.5(b)). 높은 온도로 열처리를 하면 더 높은 doping concentration을 가지며 열처리 시간에도 영향을 받는다고 알려져 있다^[12]. 즉 불 균일한 구조로 인해 다양한 subgap state를 가지고 이러한 state들은 구조 완화에 의해 원자가 재배열되고 되고 환경이 변화하면서 전기적 특성 또한 변화 한다고 볼 수 있다.

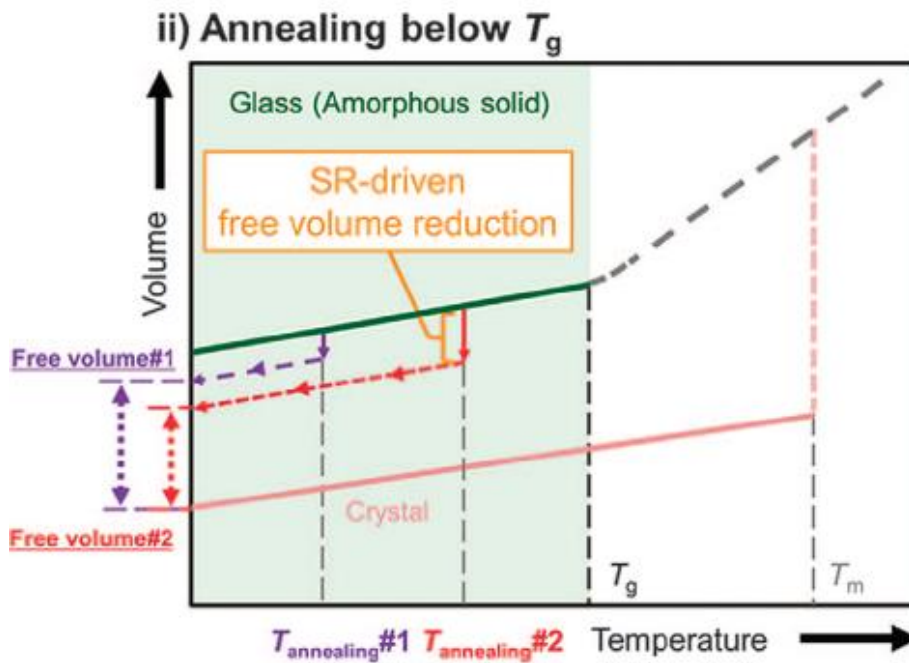


Figure. 2.3 Reduction of free volume of amorphous material below glass transition temperature^[12].

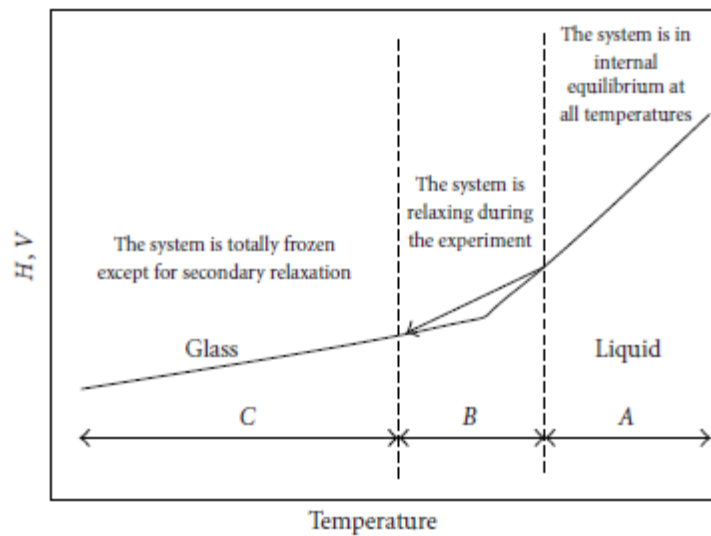


Figure. 2.4 Relaxation behavior of amorphous materials according to exposed temperature^[19].

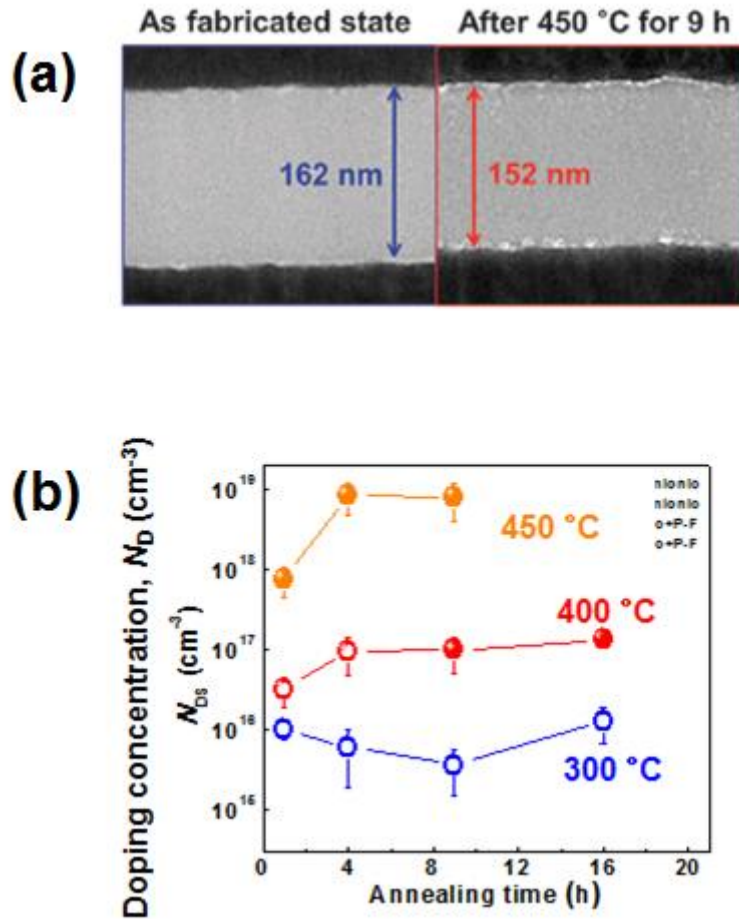


Figure. 2.5 (a) Reduction in amorphous IGZO thickness after annealing^[12]. (b) Doping concentration with annealing temperature and time^[12].

2.3. 금속-부도체 전이(metal-insulator transition)

Fig.2.6은 GST(GeSb_2Te_4) 물질에서 열처리에 따라 crystalline 상태로의 상 전이(phase transition)가 일어나고 이에 따라 변화하는 저항 값을 나타낸 것이다^[22]. 비정질 상태에서 crystalline 상태가 전이 되면서 저항의 변화가 온도에 증가에 따라 감소하는 경향을 보이다가 metallic한 영역으로 넘어가면서 온도에 따라 저항이 증가하는 경향을 보인다^[22]. 이러한 현상의 원인으로 비정질 상태의 GST가 온도에 따라서 수정 상으로 변이하면서 vacancy의 정렬로 인해 발생한 것으로 설명되고 있다(Fig.2.7)^[23].

2.4. 박막 밀집화(densification)에 따른 곡률 변화

비정질 산화물은 앞선 2.2에서 설명한 바와 같이 열처리 온도에 따라 원자 재배열에 의해 densification 현상이 일어난다. 비정질의 densification으로 부피가 감소하는 과정에서 기판의 부피 변화는 상대적으로 작기 때문에 이로 인해 기판의 곡률이 증가하게 된다. 곡률의 증가치는 densification의 정도가 증가함에 따라 증가하게 된다. 아래 Fig.2.8은 박막과 기판의 부피 변화에 따른 곡률 변화를 보여준다. 박막의 부피 증가가 기판에 비해 클 경우 박막은 compressive stress를 받으며 곡률의 변화는 음의 방향으로 일어나며, 박막의 부피 감소가 기판에 비해 클 경우 박막은 tensile stress를 받으며 곡률의 변화는 양의 방향으로 일어나게 된다^[17].

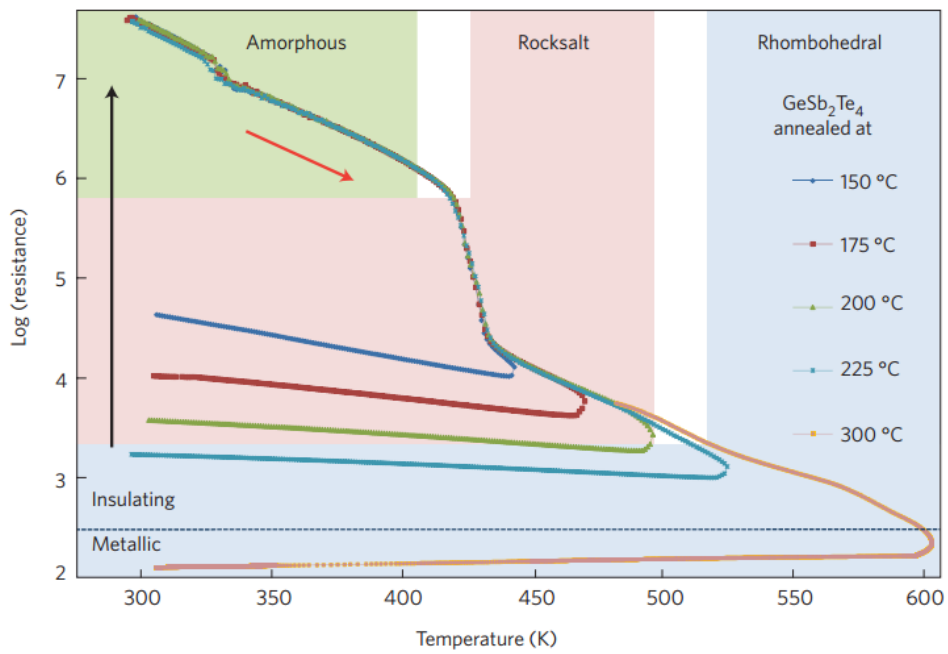


Figure. 2.6 Resistance change of GST due to phase transition with annealing temperature^[22].

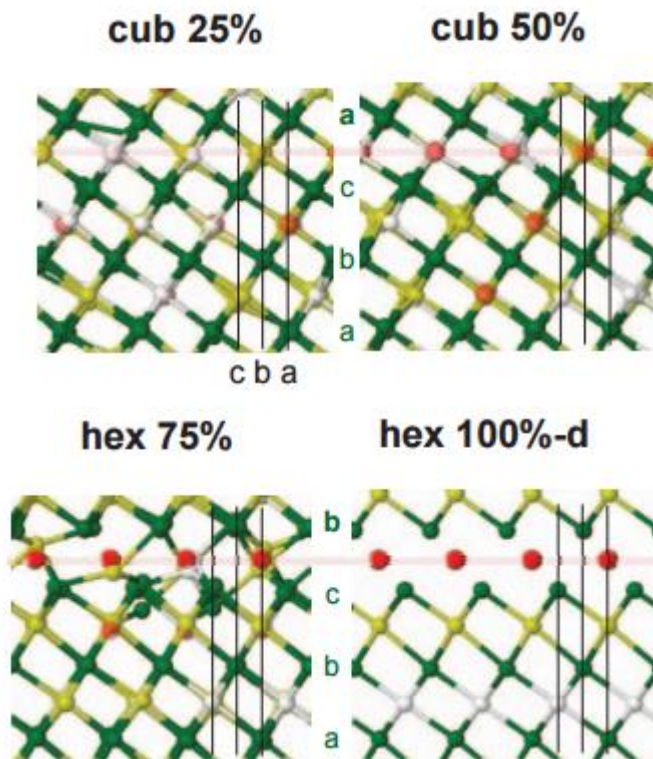


Figure. 2.7 Ordering of oxygen vacancies causing metal-insulator transition in GST^[23].

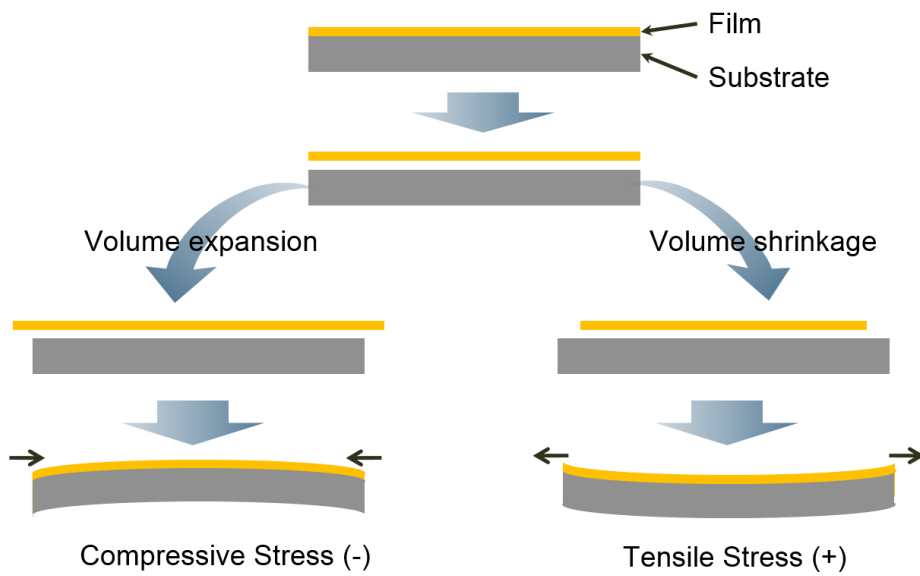


Figure. 2.8 Curvature change of thin-film on substrate with volume expansion and shrinkage^[17].

3. 실험방법

3.1. 전극 물질 및 산화물 선정

본 연구의 목적은 열처리 과정에서 Ga 조성에 따른 IGZO의 전기적 특성 변화 및 박막 응력의 변화를 관찰하는 것으로, 열처리 과정에서 인접 물질과의 반응을 사전에 차단하는 것이 요구 된다. 특히 전극 물질의 경우 *a*-IGZO 층과 바로 인접해 있기 때문에 본 연구의 최대 열처리 온도인 500 °C에서 IGZO 층으로의 확산이나 반응을 하지 않는 물질을 선정해야 한다. 비교적 높은 녹는 점(약 2600 °C)을 가지는 Mo를 인접 전극 물질로 사용하였으며, 실제 실험에서도 Mo전극이 IGZO 층으로의 확산이나 반응을 거의 하지 않는다는 것을 SIMS 결과를 통해 확인하였다. 해당 실험 결과는 4장에서 언급되어 있다.

3.2. 반도체 소자 디자인

반도체 소자의 구조는 비정질 IGZO(*a*-IGZO) 층이 열처리(annealing) 및 상온 보관 과정에서 외부 기체 등과 반응하지 않도록 설계된 구조로 제작하였다(Fig.3.1(a)). Al/Mo 층은 하부 전극으로 사용하였으며, IGZO층을 감싸고 있는 SiN_x는 외부 금속(전극)물질이 침투하는 것을 방지 하는 barrier 층으로 사용하였다. 그 위에는 *a*-IGZO를 층과 상부 전극을 올리고 마지막으로 외부 기체와의 반응을 막기 위한 capping 층으로서 Ta/Al층을 증착하였다.

Al은 자체적으로 dense하고 안정적인 산화물 박막을 생성하여 외부 기체의 투입을 막아주는 역할을 한다. IGZO 층과 전극 물질이 인접하는 면적의 크기는 $4\text{ }\mu\text{m}^2 - 400\text{ }\mu\text{m}^2$ 로, 이는 면적에 따른 전기적 특성 평가 실험을 진행하기 할 수 있도록 제작되었다(Fig.3.1(b)).

이러한 구조로 소자를 제작한 이유는 열처리 과정에서 외부 기체 혹은 인접 전극과의 반응 없이 *a*-IGZO의 내부의 변화에 의해서만 나타나는 특성만 관찰하기 위함이다. 이러한 소자의 구조는 이전에 보고되었던 소자 구조에서 전극 물질과 barrier 물질을 각각 Mo와 SiN_x 로 수정한 구조이다^[12].

3.3. 비정질 산화물 및 금속 박막 증착

3.2에서 언급한 구조의 소자를 제작하기 위한 공정 순서와 각 공정 별 사용된 실험 장비는 다음과 같다. 먼저 $\text{SiO}_2(100\text{nm})/\text{Si}$ 기판 위에 10 nm의 Al adhesive layer를 증착 하고, 그 위에 하부 전극인 Mo 층을 50nm 증착 하였다. Al, Mo 증착은 DC sputter로 진행되었다.

하부 전극 위에 CVD(Chemical vaporization deposition) 장비를 이용하여 300nm SiN_x barrier 층을 증착 하였다. 이후 IGZO 비정질 산화물을 채우기 위한 공간을 위해 PR(Photo resist)와 mask를 이용하여 negative photolithography를 진행 하였고, 이후 dry etching 방식을 통해 SiN_x 을 패터닝 하였다.

패터닝 된 SiN_x 층 위에 RF sputter를 이용하여 IGZO층을 증착하였다. IGZO에서 Ga의 stoichiometry 조절은 InGaZnO_4 polycrystalline 타겟과 Ga_2O_3 타겟의 co-sputtering을 통해 진행 되었다. 증착 시 working pressure는 5mT로 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 비율을 19:1로

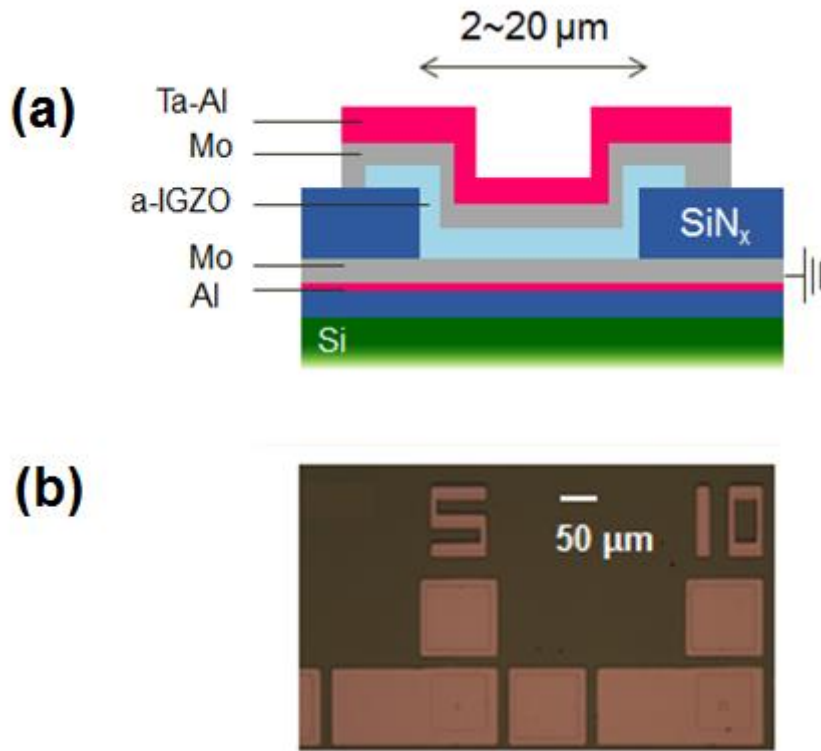


Figure. 3.1 (a) Schematics of device structure with capping layer.
(b) Fabricated devices with same structure.

유지하면서 진행 되었다. IGZO 내에서 Ga의 조성 조절을 위해 증착 조건을 크게 3 가지로 구분하였으며, IGZO와 Ga₂O₃의 증착 조건은 각각 다음과 같다. 조건 1, IGZO 50 W: Ga₂O₃ 0 W, 조건 2, IGZO 50 W: Ga₂O₃ 50 W, 조건 3, IGZO 20 W: Ga₂O₃ 50 W로 설정하여 진행하였다. 모든 조건에서 IGZO 층의 두께는 100 nm 로 동일하게 증착하였다. 증착된 IGZO 층은 다시 positive photolithography 공정과 HF etching을 통해 패터닝을 진행하였다.

상부 전극은 하부 전극과 같은 물질인 Mo를 사용하였으며, capping layer 로서 Ta/Al을 사용하였다. 먼저 상부 전극의 구조를 만들기 위해 negative photolithography 공정을 통해 패터를 만들었으며, 그 위에 각각 Mo 50 nm, Ta 50 nm 마지막으로 Al 200 nm를 증착하였다. 증착 이후 lift-off 과정을 통해 상부 전극의 구조를 제작하였다.

3.4. Post Annealing

소자 제작 이후 열처리를 통해 소자의 전기적 특성을 조절 하였으며, 열처리 조건은 다음과 같다. 열처리 온도는 (100/200/300/400/500 °C)에서 진행 되었으며 열처리 시간은 1-100 시간 내에서 5 °C/min의 승온 속도에서 진행되었다. 열처리 시 진공 상태(10^{-5} Torr 이하)에서 진행되었으며, 열처리 조건을 가해준 이후에는 heater와의 거리를 두어 급냉 될 수 있도록 하였다.

3.5. 소자 전기적 특성 평가

전기적 특성 평가는 Ga의 조성이 다른 3가지 시편에서 각각 진행

되었으며, 접촉 면적($4/25/100/400 \text{ } \mu\text{m}^2$)과 온도(상온/45/65/80/96 °C)에 따라서 측정되었다. 측정 조건은 하부 전극을 바닥 상태(ground state)로 잡고 상부 전극에 $1 \text{ V} \sim -1 \text{ V}$ 혹은 $0.5 \text{ V} \sim -0.5 \text{ V}$ 를 가해주어 측정을 진행 하였다.

3.6. 박막 곡률 변화 평가

Multi-beam Optical System(MOS)을 이용 하여 온도에 따른 박막에 가해지는 stress를 측정하였다(Fig.3.2). MOS의 원리는 Figure에 표시된 것과 같이 레이저 빔을 박막에 쏘아준 뒤 반사되어 돌아오는 레이저의 패턴 변화를 통해 박막의 곡률을 측정하는 것이다. 해당 장비를 사용하여 *a*-IGZO의 박막의 structural relaxation에 따른 곡률 변화를 분석하였다. 열처리 온도 구간은 상온에서부터 575 °C에서 진행하였으며, 측정 압력 환경은 질소(N_2)10mTorr 분위기를 유지하며 진행되었다. 질소 분위기를 유지하여 측정한 것은 박막 자체에 capping layer를 증착 하였지만 산소(O_2), 수소(H_2)와 같은 외부 기체와의 반응을 더욱 최소화 하기 위한 것이며, 낮은 압력 조건을 유지한 것은 압력이 높을 경우 기체 분자의 움직임이 매우 빨라져 빛의 산란을 유발시킬 수 있기 때문에 정확한 결과를 얻기 위하여 낮은 압력의 분위기에서 측정을 진행 하였다. 실제 capping이 없는 구조에서 열처리를 한 경우 oxygen의 흡수로 인해 오히려 density가 증가한다는 연구 결과가 있다²⁴. 측정 시 승온 속도는 열처리 조건과 같은 5 °C/min 조건에서 통일하여 진행하였다.

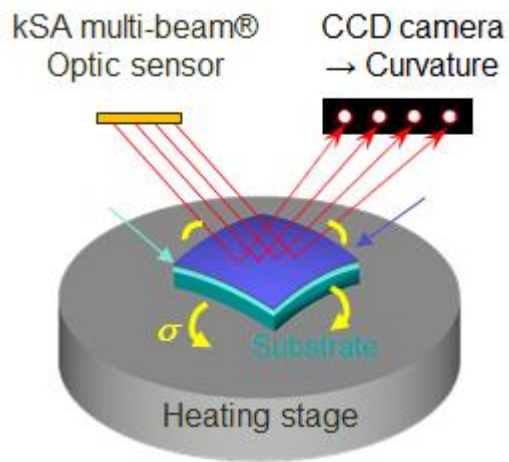


Figure. 3.2 Multi-beam optical sensor for curvature measurement of thin-film with heat cycle^[17].

4. 결과 및 고찰

4.1 소자 단면 TEM image

아래 Fig.4.1은 소자 제작 이후 단면도를 촬영한 것으로 실험 진행에서 의도 했던 것처럼 소자 내부의 각 층이 잘 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

4.2 증착 조건에 따른 Ga 화학양론

앞서 실험방법에서 언급한 바와 같이 Ga의 조성을 조절하기 위해 총 3가지의 IGZO 와 Ga_2O_3 의 co-deposition을 증착 조건에서 제작하였으며, 각 조건 별 XPS 결과는 Fig.4.2와 같으며, 수치적으로 분석해보면 각 증착 조건에서 In: Ga: Zn의 값은 조건 1에서 1:1.5:0.7, 조건 2에서 1:3.5:0.7, 조건 3에서 1:9.3:0.8로 나타낼 수 있다.

4.3 열처리에 따른 Mo 확산 거동

해당 연구에서는 Mo를 IGZO와 반응하지 않고 IGZO 내부로 확산이 거의 일어나지 않는 전극 물질로서 선정하였다. 특히나 열처리 과정에서 IGZO와의 반응이 일어나지 않는다고 예상하였으며 이를 증명하기 위해 소자에서 사용된 동일한 구조를 박막의 형태로 제작하고, 가장 높은 온도 조건인 500 °C 조건에서 1시간 열처리를 진행한 후 Mo의 확산

여부를 SIMS를 통해 관찰하였다. Fig.4.4은 Ga의 화학양론이 각각 1.5, 9.3인 비정질 산화물에서 측정한 결과이다. 결과에서 확인 할 수 있듯이, Mo와 IGZO의 계면에서 약간의 확산이 있었지만, IGZO의 내부로는 확산되지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 위 결과를 통해서 아래의 연구 결과들은 각 열처리 조건에서 IGZO내로의 Mo 확산이 일어나지 않는다는 것을 전제로 실험과 분석을 진행하였다.

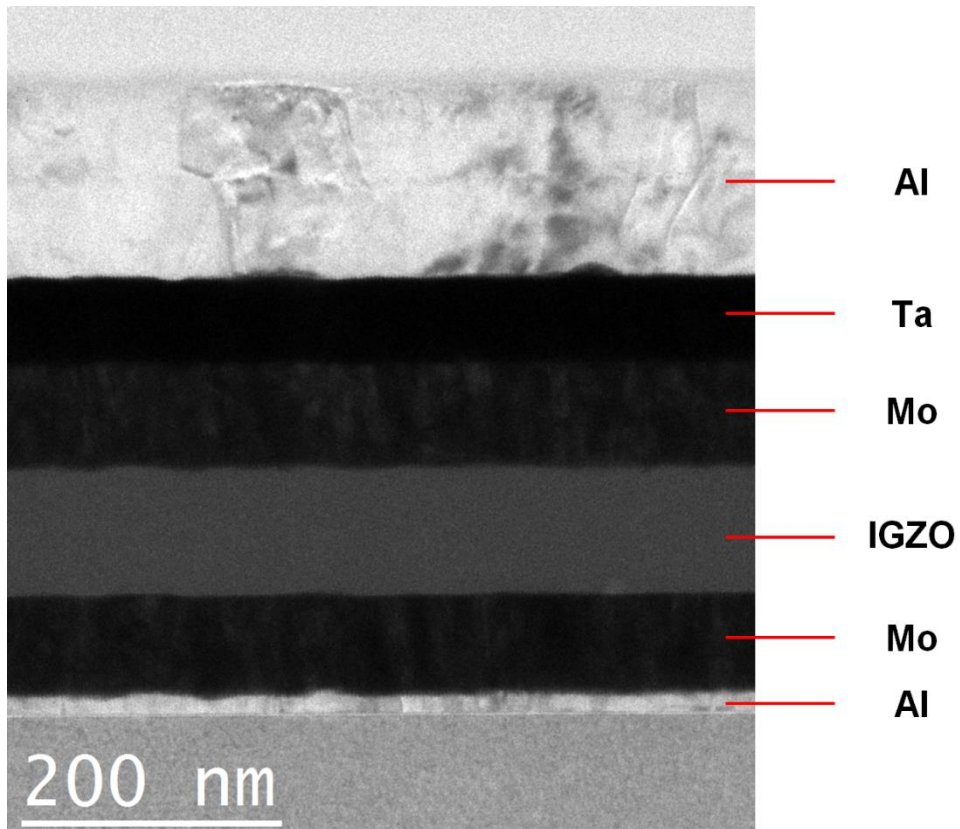


Figure 4.1 Cross section TEM image of as fabricated device.

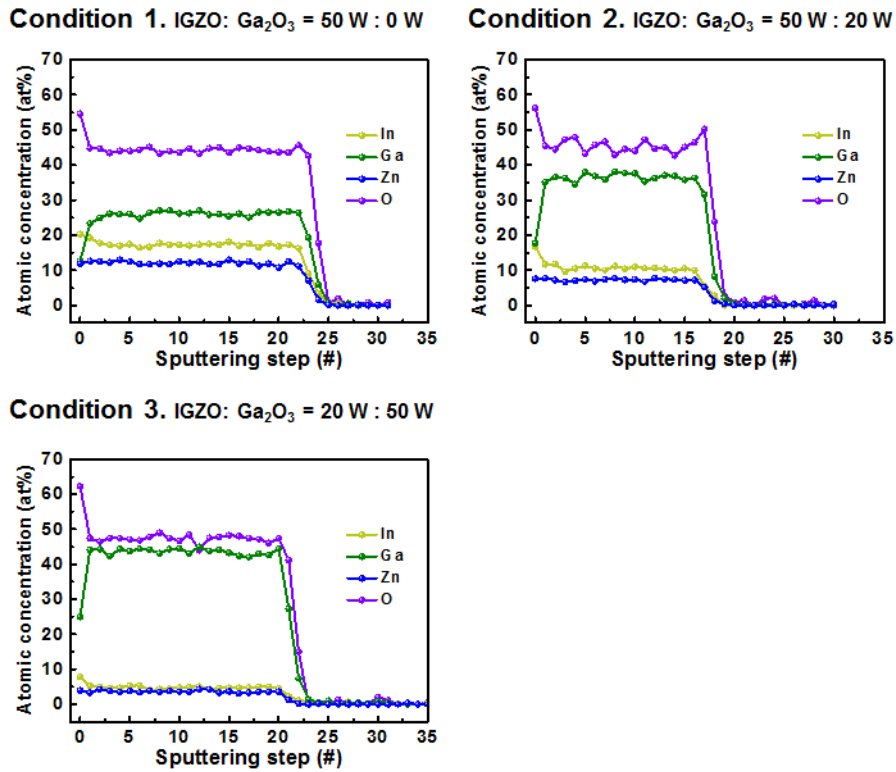


Figure 4.2 Cation profiles of as fabricated IGZO films with deposition conditions.

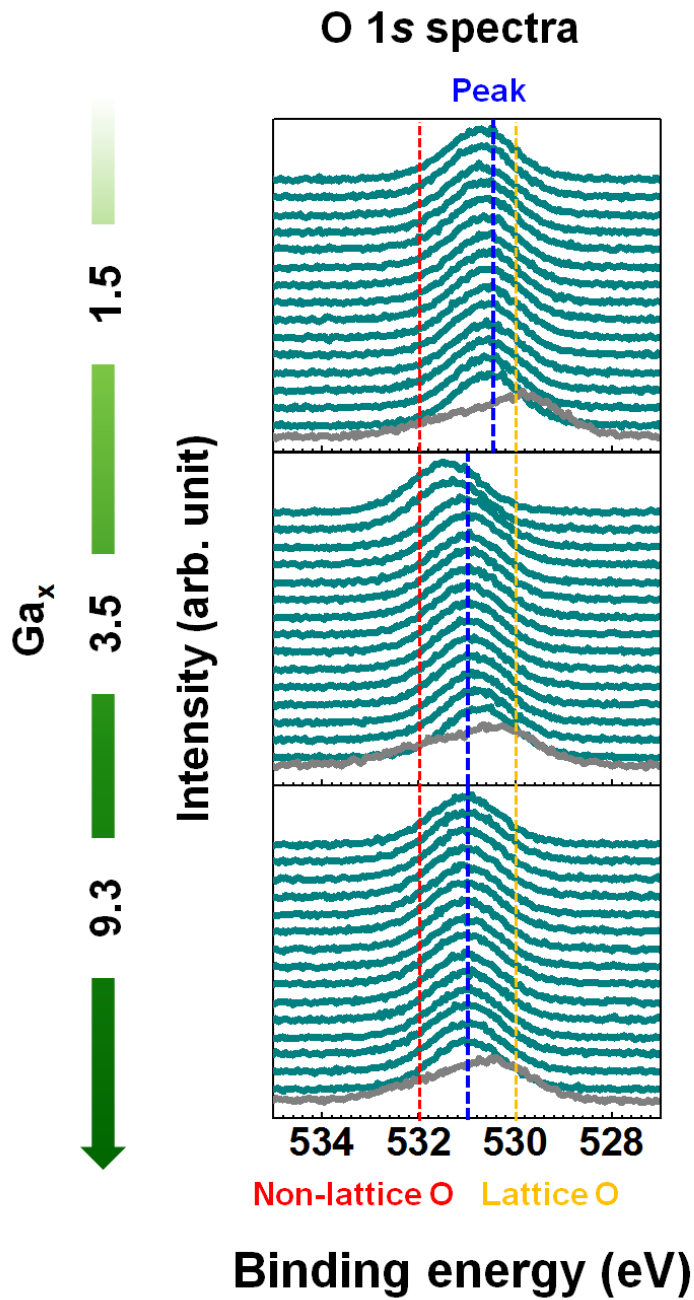


Figure 4.3 Binding energy of O with 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.

4.4 Ga 화학양론에 따른 O binding energy

Fig.4.3에 나타나 있듯이 Ga 화학양론에 따라 O의 binding energy를 분석 하였다. 1.5 Ga 화학양론의 경우 binding energy의 크기가 530.5 eV 이며, 9.3 Ga 화학양론의 경우 531 eV로 Ga의 조성이 높아지면서 약 0.5 eV의 shift가 발생한다. 이는 Non-lattice O이 생긴 것으로 판단할 수 있지만, 이후에 언급될 전도도 데이터에서 Ga의 화학양론이 높아질수록 IGZO 소자의 전도도가 낮아지는 결과를 함께 고려하였을 때, dominant한 chemical state는 바뀌지 않는다고 예측할 수 있다. Peak shift가 일어나는 이유는 Ga의 O binding energy가 In, Zn 보다 큰 것에 기인한다고 생각할 수 있다.

4.5 Ga 화학 양론에 따른 전기적 특성 변화

4.5.1 열처리 조건에 따른 전류-전압 곡선 및 전도도

Fig.4.5는 열처리 조건(열처리 온도 및 시간)에 따른 전류-전압곡선을 나타내고 있다. 전압 $-1 - 1$ V 조건에서 전류의 흐름을 측정한 결과이다. 해당 결과에서 몇 가지 특징을 살펴 보면 다음과 같이 정리 할수 있다.

먼저, 같은 열처리 조건에서 Ga의 화학양론이 높을수록 전류가 적게 흐름을 확인 할 수 있다.. 이는 Ga이 O과의 결합에너지가 강하여 Oxygen deficient related donor의 농도가 적어서 발생하는 것으로 예측한다.

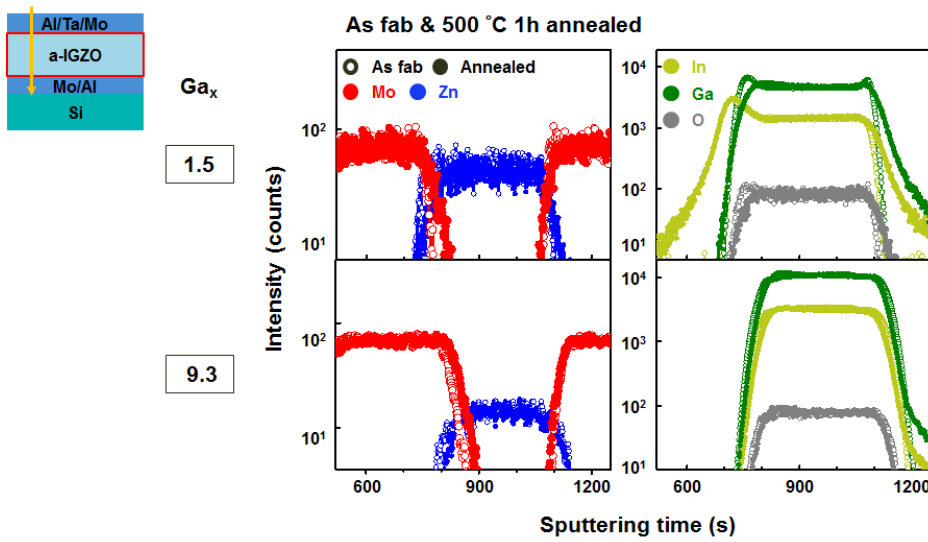


Figure. 4.4 SIMS result after 500 °C 1h annealing in 1.5, 9.3 Ga stoichiometry amorphous IGZO thin-film.

Table.4.1 에서 볼수 있듯이 IGZO 내에서 Ga과 O의 bonding energy가 가장 높으며 bonding energy가 높은 Ga의 함량이 높아 질수록oxygen-deficient한 환경을 적게 생성되어 donor의 농도가 낮아져 전류의 흐름이 약해지는 것으로 추측할 수 있다. 특히 Ga의 화학 양론이 9.3인 경우 400 °C 열처리 조건이하에서 노이즈 수준(pA)으로 전류가 흐르는 것을 확인 할 수 있다.

열처리 조건에 따른 전류-전압을 비교하면, 저온 열처리 구간(200-300 °C)에서는 1.5, 3.5 Ga 화학양론에서 열처리 시간에 따라 전류의 세기가 변하지 않는 것을 확인 할 수 있다. 특히 300 °C 구간에서는 100 시간의 열처리 이후에도 전류의 세기가 크게 차이나지 않는 것을 확인 할 수 있다. 열처리에 따라서 일정 수준의 전류가 증가하지만 열처리 시간에 따른 영향성은 없는 것으로 확인되었다. 9.3 Ga 화학양론의 경우, 측정은 노이즈 수준으로 정확한 전류 세기의 변화를 관찰 할 수 없었지만, 1.5, 9.3 화학양론 시편에서 보여주었던 양상과 같이 열처리에 따라 일정 수준 전류가 증가하고 시간에 따른 영향성은 없을 것으로 예상한다.

저온 구간을 지나 400 °C를 살펴 보면, 9.3 화학양론의 소자에서도 전류가 흐르기 시작하는 것을 볼 수 있다. 또한 Ga의 화학양론에 상관없이 전류가 열처리 시간에 따라서 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, 1.5 소자의 경우 전류의 크기가 증가하다가 100시간이 급격히 증가하면서 금속 수준의 전류가 흐르는 것을 확인 할 수 있었다. 전류의 흐름이 증가한 것 뿐만 아니라 정류 현상이 발생 하여 비대칭적인 전류 흐름을 보였던 것도 사라지는 것을 관찰 할 수 있다. 3.5, 9.3 소자의 경우 열처리 시간에 전류의 흐름이 증가하는 것을 보였으나, 1.5 소자와 같이 금속수준의 전류가 흐르지 않았고, 비대칭적인 전류의 흐름이

유지되었다.

500 °C 열처리 구간을 보면 9.3 소자를 제외한 1.5, 3.5 소자에서는 정류현상이 유지 되지 않았으며, 1.5 소자의 경우 완전히 ohmic 한 전류흐름을 보여주었다. 낮은 Ga 화학양론의 소자의 경우 500 °C 열처리 조건에서 정류현상과 같은 반도체 특성이 안정적으로 유지 되지 못했으며, 위에서 언급한 각 열처리 조건 별 전도도(conductance)를 정리하면 Fig.4.6과 같다. 전도도는 각각 1 V, -1 V 지점에서 측정된 것이다. 저온 구간인 200-300 °C 구간에서 전도도는 열처리 시간에 따라 변하지 않고 유지되는 것을 볼수 있고, 400 °C 구간에서 열처리에 따른 전도도의 증가양상을 확인 할 수 있다. 또한 500 °C 열처리 조건에서는 낮은 화학양론의 소자들은 금속 수준의 전도도를 가지는 것을 확인 할 수 있다.

4.5.2 온도에 따른 저항 변화

앞선 결과에서 Ga의 화학 양론이 낮은 1.5 소자의 경우 400 °C 열처리 조건에서부터 전도도가 증가하여 열처리 시간이 길어질 경우 금속 수준의 전류가 흐르고 대칭적으로 전류가 흐르는 현상을 확인 하였다. 반대로 높은 화학 양론을 가지는 9.3 소자의 경우 500 °C 열처리 조건 까지 비대칭적인 전류-전압 곡석을 보였다. 이러한 차이점을 분석하기 위해 측정 온도에 따른 전류 변화를 측정하였다.

Fig.4.7(a)는 1.5 Ga 화학양론 각기 다른 열처리 조건에서 측정 온도에 따라 전류의 변화를 나타낸 것이다. 300 °C 1h, 400 °C 16h, 500 °C 1h 열처리 조건에서 측정을 진행한 것이며, 열처리 온도가 증가함에 따라서 소자의 성질이 metallic 해지는 것을 확인 할 수 있다.

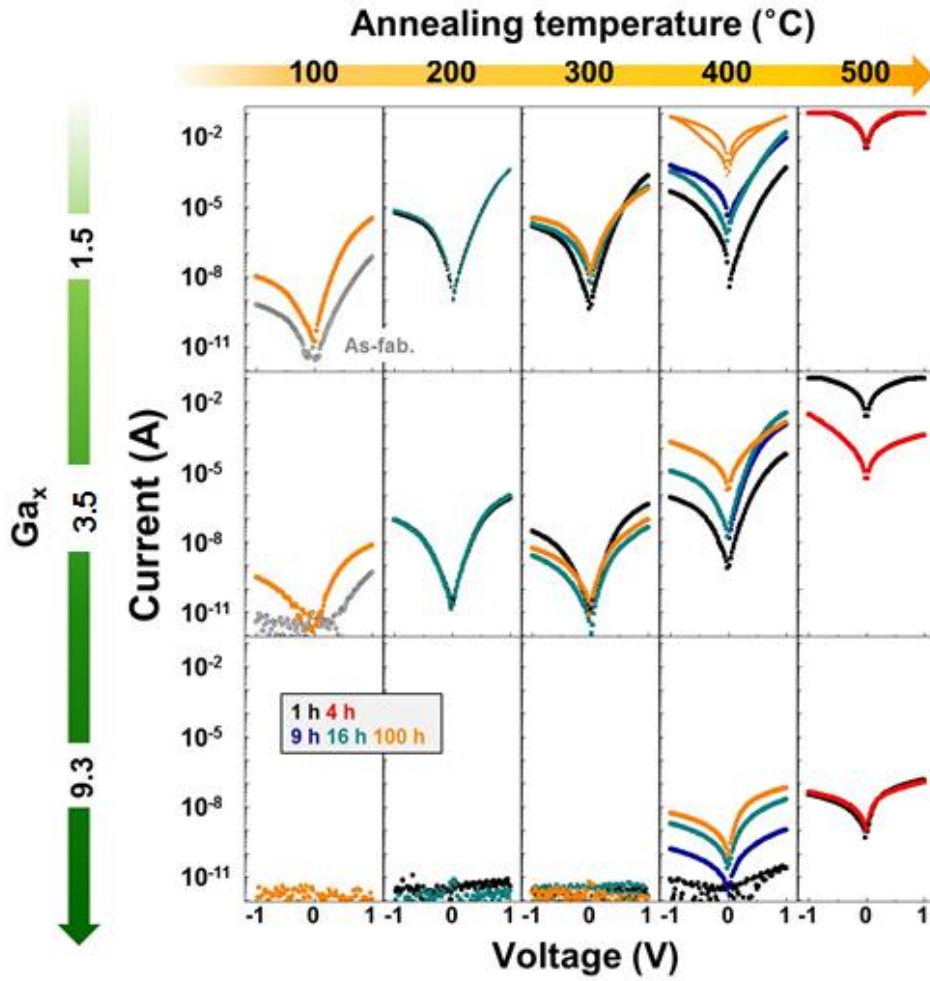


Figure. 4.5 I - V curve with annealing temperature and annealing time in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.

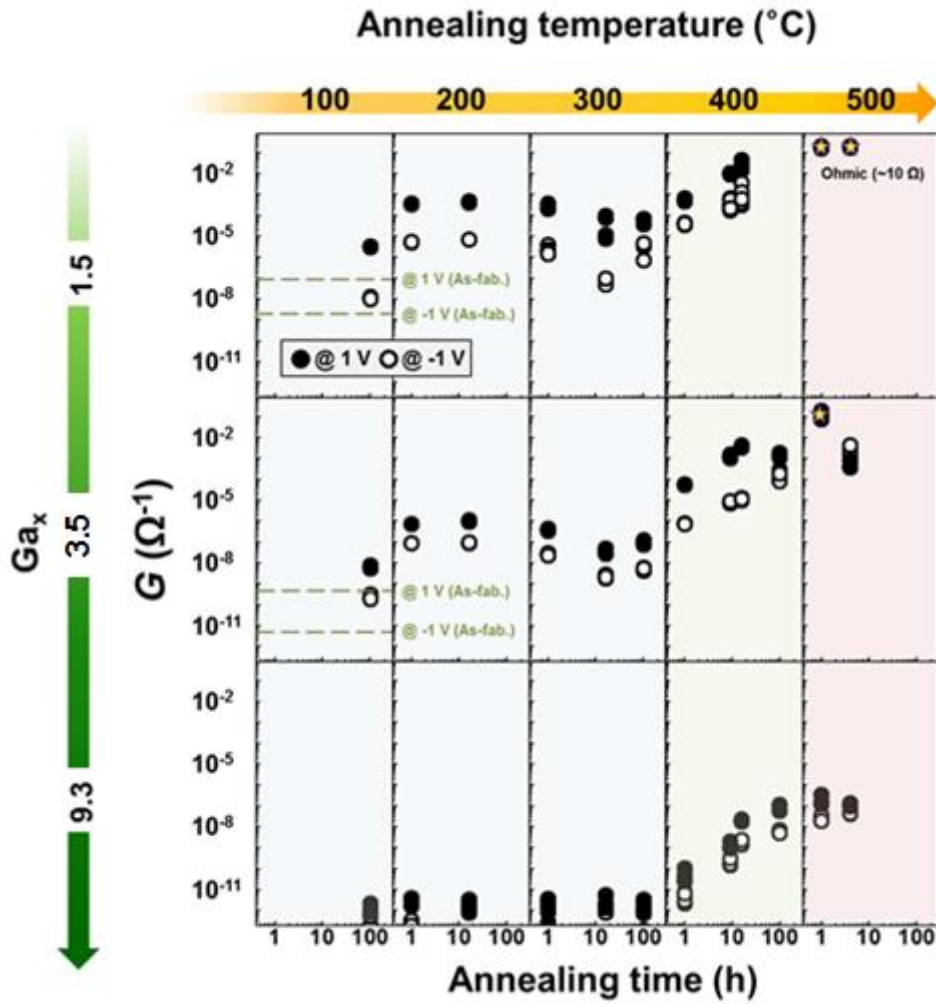


Figure. 4.6 Conductance (at 1, -1 V) with annealing temperature and annealing time in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.

Metallic 해진다는 것은 측정온도에 따라서 저항이 증가하는 것을 의미하는데, 열처리 온도가 높아짐에 따라서 저항의 변화가 음의 방향에서 양의 방향으로 증가하는 것을 확인 할 수 있다(Fig.4.7(b)). 300 °C 1h 열처리 조건의 경우를 보면 측정 온도가 증가함에 따라서 소자에 흐르는 전류의 양이 눈에 띄게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 성질은 insulating한 물질에서 볼수 있는 현상으로, 온도가 증가함에 따라서 저항이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 전류의 비대칭성 또한 양호하게 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 400 °C 16h 열처리 조건을 보면 측정온도가 증가함에 따라 소자에 흐르는 전류의 양의 증가폭이 300 °C 1h 열처리 소자에 비해 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이에 따라서 측정 온도 증가에 따른 저항의 변화가 감소하지만 그 폭이 작아 저항이 온도에 따라 비교적 일정하게 유지 된다고 볼 수 있다. 나아가 500 °C 1h 열처리 소자를 살펴보면, 낮은 전압조건에서도 수십 밀리 수준의 전류가 흘러 금속과 비슷한 수준의 저항을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 또한 소자에 흐르는 전류의 크기가 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타나고, 이러한 현상은 metallic 물질에서 나타나는 현상이다. 저항의 크기가 온도에 따라서 증가하고 완전히 대칭적인 전류-전압 곡선의 형태를 보여 metallic 성질이 매우 강하게 나타나는 것으로 확인 되었다. 즉, 낮은 Ga 화학양론을 가지는 경우 열처리에 온도 및 시간이 증가함에 따라서 metallic 성질을 나타내게 변화한다는 것을 알 수 있었다.

Fig.4.8는, 500 °C 1h 열처리 조건에서 1.5, 9.3 화학양론의 소자를 비교한 것이다. 앞서 언급한 것처럼 1.5 소자는 측정 온도 증가에 따라서 소자에 흐르는 전류의 양이 감소하고 저항이 증가한다. 하지만

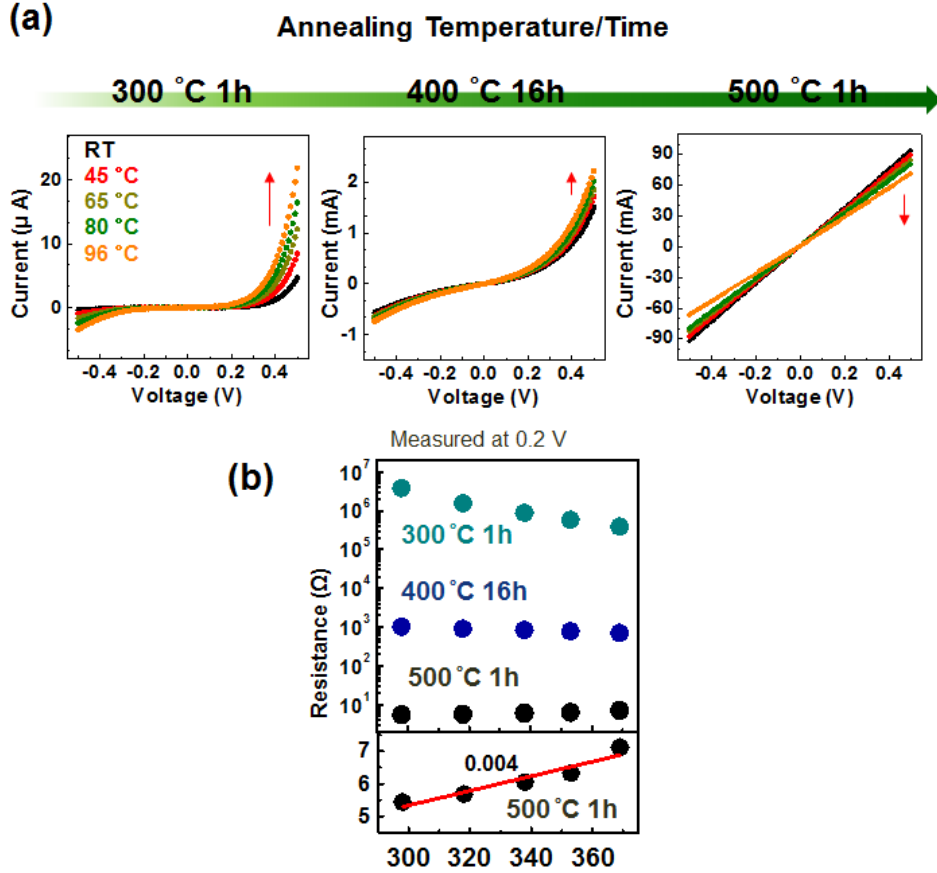


Figure. 4.7 (a) I - V curve of 1.5 Ga stoichiometry device with substrate temperatures and annealing conditions. (b) Resistance (at 0.2 V) with substrate temperature and annealing conditions in 1.5 Ga stoichiometry device.

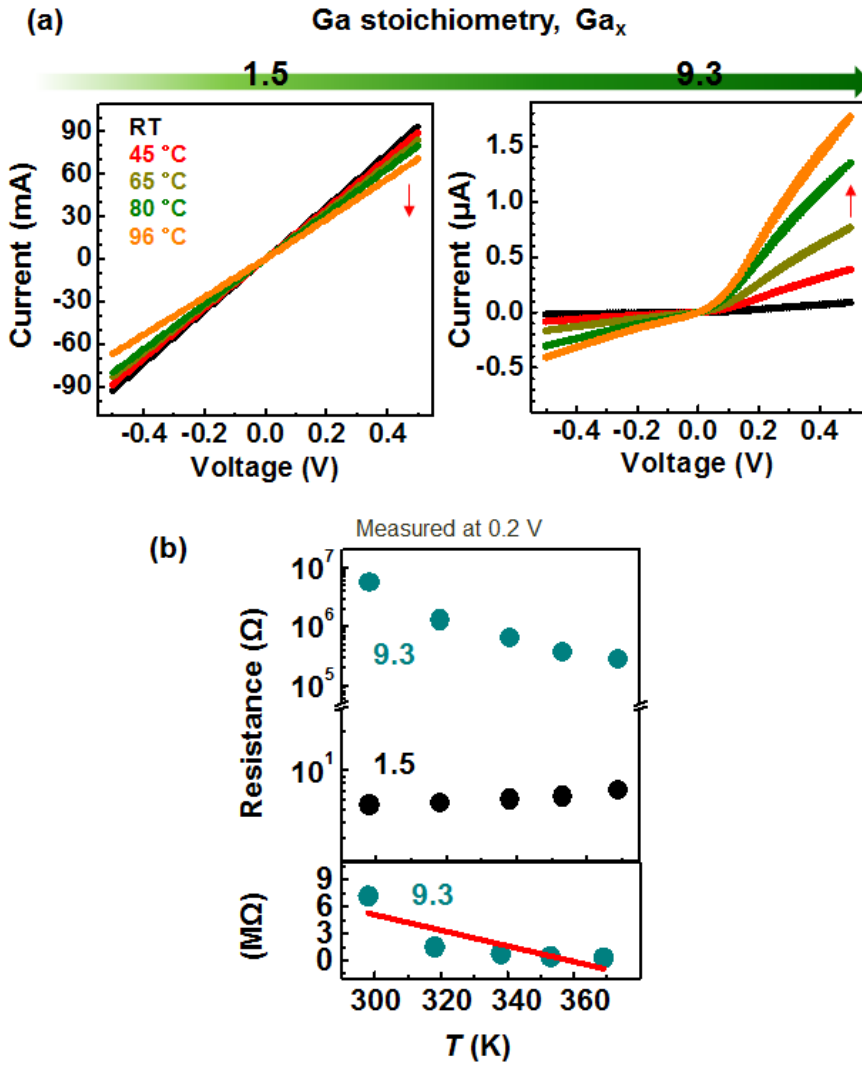


Figure. 4.8 (a) I-V curve with substrate temperatures in 1.5 and 9.3 Ga stoichiometry devices after 500 °C 1h annealing.

(b) Resistance (at 0.2 V) of 1.5, 9.3 Ga stoichiometry devices with substrate temperature.

9.3 화학양론의 소자의 경우 1.5 소자와 같이 metallic하게 변화하지 않았고 온도에 따라 소자에 흐르는 전류의 양이 증가하였으며 저항이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 비대칭 적인 전류-전압 곡선도 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 즉 Ga의 화학양론이 높은 소자의 경우 높은 열처리 조건에서도 안정적으로 insulating한 성질을 유지하는 것을 확인 할 수 있었다.

4.5.3 측정 면적에 따른 전도도 변화

Fig.4.9은 측정 면적에 따른 전도도 변화율을 나타낸 것이다. 측정 소자 열처리 조건은 300 °C 1h, 400 °C 16h, 500 °C 1h 이며, 측정 면적에 따른 전도도의 변화를 이상적인 비율과 함께 비교한 결과이다. 1.5 화학양론의 소자를 보면 300 °C 1h 조건에서는 측정면적에 따라서 전도도가 면적에 비례하는 성질을 보인다는 것을 알 수 있다. 하지만 400 °C 16h 열처리 조건부터 측정면적에 따른 전도도의 변화가 이상적인 비율과 맞지않으며 측정면적에 상관없이 거의 일정한 전도도를 보이는 것을 확인 할 수 있다. 더 높은 열처리 조건인 500 °C 1h 에서도 측정면적과 상관없는 전도도를 보였다. 3.5 소자의 경우 400 °C 1h 조건까지 면적에 따른 전도도의 변화를 보이다가 500 °C 1h 조건에서부터 이러한 성질이 나타나지 않는 단는 것을 알수 있다. 9.3 소자의 경우는 열처리 조건에 상관없이 면적에 따른 전도도의 증가가 이상적인 비율과 비슷하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

4.5.4 금속-부도체 변이

4.5.2와 4.5.3에서 각각 온도, 면적에 따른 저항 및 전도도 변화에 대한 결과를 살펴보았다. 4.5.2의 결과는 낮은 Ga 화학양론을 가지는 소자에서 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 metallic 성질을 나타낸다는 것을 확인 하였고, 4.5.3의 결과는 4.5.2에서 동일한 열처리 조건에서 면적에 따른 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 위의 결과를 종합해 보면 metallic 성질을 나타내는 열처리 조건에서 면적에 따른 전도도의 변화가 없다는 것을 확인 할 수 있다. 1.5 소자의 경우 300 °C 1h에서 면적에 따른 전도도 변화를 따르며, 저항의 값은 온도에 따라 감소하는 insulator의 성질을 보인다. 하지만 400 °C 16h 열처리 조건부터 면적에 따른 전도도의 변화가 거의 발생하지 않고, 온도에 따른 저항의 값도 거의 변화하지 않는 수준으로 변화하였다. 500 °C 1h 열처리 조건에 이르러서는 면적에 따른 전도도의 변화도 보이지 않을뿐더러 온도에 따라 저항이 오히려 증가하는 현상을 보였다. 높은 9.3 Ga 화학양론을 가지는 소자는 3 가지 같은 열처리 조건 모두에서 면적에 따른 전도도가 변화하였고, 저항은 온도에 따라 감소하는 양상을 보였다. 즉 높은 Ga 화학양론을 가지는 소자일수록 면적에 따른 전도도 변화를 보이지 않고 metallic 저항 변화를 보이는 열처리 온도가 더 높으며, 낮은 Ga 화학양론을 가지는 소자에 비해 온도에 따라 안정적인 전기적 성질의 변화를 보인다.

이러한 이유는 Ga의 함량이 낮을수록 oxygen deficient related donor의 배열이 진행 되어 metallic 전도 경로를 만들어 나타나는 현상으로 해석된다. 낮은 Ga 화학양론을 가지는 소자의 경우

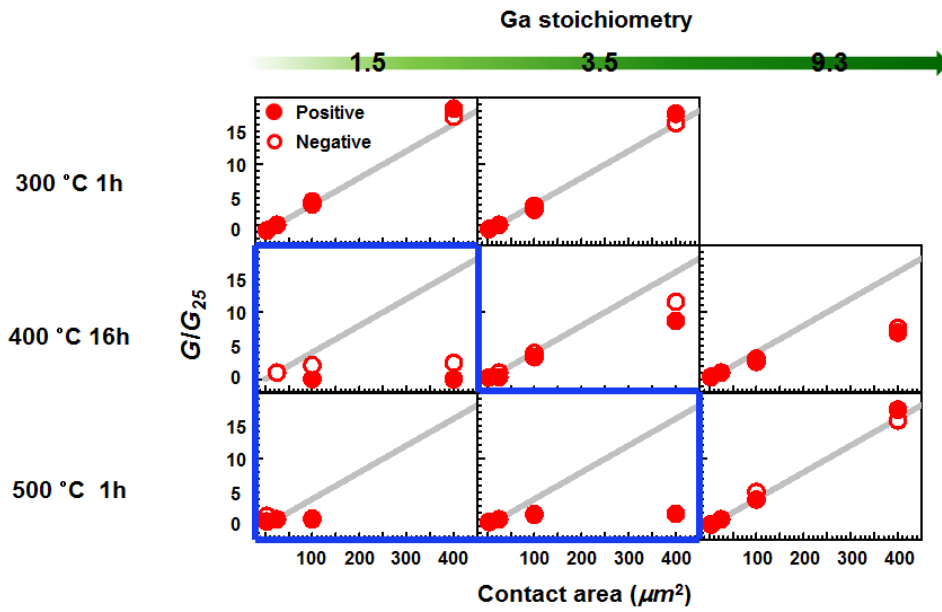


Figure. 4.9 Area dependence of conductance in 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry devices with annealing conditions.

oxygen와 bonding energy가 높은 Ga의 함량이 작아 oxygen deficient related defect가 많고 움직임이 자유로워 높은 열처리 조건에 따라 더욱 쉽게 배열 된다고 예측한다. 반대로 Ga 함량이 높은 경우 oxygen과 평균 bonding energy가 높아져 oxygen deficient related defect의 움직임을 제한하고 쉽게 배열되지 못하게 하는 것으로 해석된다.

Oxygen deficient related defect가 배열되어 특정한 전도 경로를 만들게 되면, 전류의 흐름이 접촉면적에 따라 균일하게 흐르지 않게 된다. 이러한 이유로 인해 접촉면적에 따른 전도도가 발생하지 않는다고 예측할 수 있다(Fig.4.10).

4.6 열처리에 따른 박막 곡률의 변화

4.6.1 Ga 화학양론에 따른 곡률 변화 거동

Fig.4.11 (a)는 상온에서 575 °C까지 Al/Ta/Mo/IGZO 순으로 적층되어 있는 박막의 곡률 변화를 나타낸 것이다. 해당 적층 구조에서 Al/Ta/Mo 층의 두께는 20 nm, IGZO 층의 두께는 100 nm로 구성되어 있다. Capping의 역할을 하는 Al/Ta/Mo의 두께는 IGZO층의 약 1/5 수준으로 열처리에 따른 박막 곡률에 대한 영향성은 아래 수식에 따라 크게 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

곡률의 변화 양상을 살펴보면 초반 저온 구간에서 기판과 IGZO 층의 열팽창 계수 차이로 인해 곡률이 감소하는 것을 볼 수 있다. 곡률이 감소하는 구간을 지나 IGZO 층의 densification으로 인해 곡률이

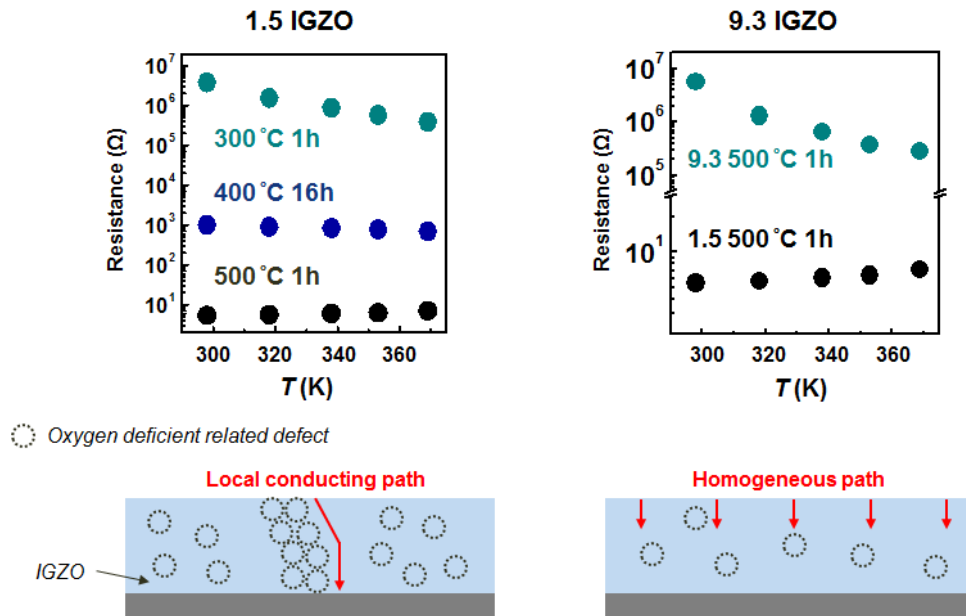


Figure. 4.10 Schematics of suggestion for local conduction path caused by arrangement of oxygen deficient related defects.

증가하는데, 저온 구간(약 300 °C 부근) 에서 곡률의 변화가 크게 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. 이후 온도 구간에서는 급격한 곡률의 증가를 보이고 약 450~500 °C 사이 온도 구간에서 다시 곡률이 떨어지는 지점을 볼 수 있다. 곡률이 떨어지는 것은 IGZO층의 glass transition temperature(T_g)로 해당 온도 이후에서는 급격한 부피의 증가로 박막에 가해지는 응력이 감소하여 곡률이 다시 감소한다고 할 수 있다. 해당 실험 결과에서 곡률의 증가가 적게 일어나는 구간과 곡률의 증가가 급격하게 일어나는 구간으로 나누었고, 이를 구분하는 온도를 temperature increase(T_i)로 구분 지었다. 공통적으로 박막 내 Ga의 화학양론에 상관없이 T_i 는 400 °C 이하로 측정 되었으며, 이는 소자 구조에서 열처리 시간에 따른 전도도 변화가 없는 구간의 온도(200, 300 °C 열처리) 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. T_i 지점 이후 곡률이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있고 이는 400 °C 열처리 조건에서 소자의 전도도가 가열 시간에 따라 증가하는 것과 연결 지을 수 있다고 보인다. 즉 T_i 이하 지점은 비교적 저온 구간으로 atomic motion이 inter-atomic의 움직임이 아닌 local한 site에서 움직이는 수준으로 densification이 거의 발생하지 않으며 시간에 따른 박막의 변화가 매우 미미한 수준으로 예측된다. 이에 따라서 전도도 또한 열처리 시간에 따라 변화하지 않으며, 이는 200 °C, 300 °C 열처리 이후의 소자의 전도도가 거의 비슷한 수준으로 나타나는 결과를 통해서 예측 할 수 있다. T_i 지점 이후 atomic motion은 local site에 제한되지 않고 inter-atomic 간의 움직임이 가능하며 이에 따라 열처리 시간에 따른 densification 정도가 증가하고 이에 따라 소자 구조에서 전도도 또한 증가하는 것으로 예측한다.

열처리 과정에서 비정질 IGZO 층의 곡률 변화를 통해 소자 구조에서

전도도의 변화가 열처리 시간에 영향을 받는 구간과 받지 않는 구간을 구분 지을 수 있다고 보여지며, 해당 구간에서 비정질의 densification 발생의 정도가 열처리 온도와 열처리 시간에 따라서 달라질 것이라고 전기적 특성 변화 결과와 함께 추측할 수 있다.

4.6.2 Ga 화학 양론에 따른 free volume 및 T_g 변화

Fig.4.11(b)는 Ga 화학양론에 따라 유리 전이 온도 T_g 와 곡률의 급격한 증가는 보이는 온도 T_i (Temperature increase)를 나타낸 것이다. Ga 화학양론에 따라 T_g 와 T_i 가 크게 변화 하지 않는 것을 볼 수 있다. IGZO는 이온 결합을 하는 물질로, ionic glass에서 유리 전이 온도는 아래 식으로 나타낼 수 있다^[19].

$$T_g \cong \frac{E_m}{18k_B}, \quad E_m \cong \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_0}$$

(k_B : Boltzman constant, q : ionic charge, r_0 : equilibrium inter

– atomic distance, ϵ : macroscopic dielectric constant)

위의 수식에 따라 유리 전이 온도는 결합의 강도가 증가함에 따라서 증가하게 된다는 것을 예측 할 수 있다. Ga은 IGZO를 구성하는 금속 원소 중에서 산소와의 원자와의 결합이 가장 강한 원소로 IGZO 내에서 Ga의 조성이 높아 질수록 산소 원자와의 평균 bonding energy가 높아질 거라고 예상하였으며 이에 따라 유리 전이 온도도 상승하는 결과를 가져올 것이라고 생각하였다(Table4.1^[27,28]). 예상과 달리 Ga 화학양론이 증가한 박막에서도 유리 전이 온도에서 큰 변화를 가져오지 못하였다. Fig.4.9는 1.5, 3.5, 9.3 Ga 화학양론을 가지는 박막의 XRR

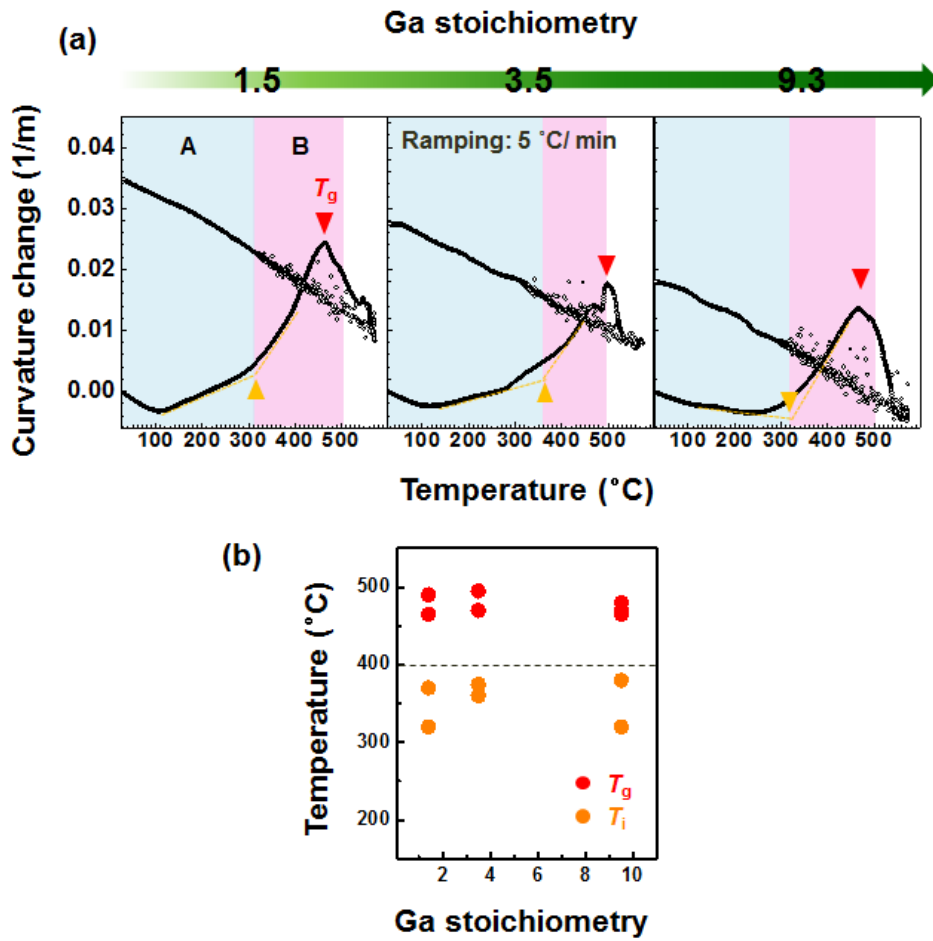


Figure. 4.11 (a) Curvature change during heat cycle with 1.5, 3.5, 9.3 devices. (b) T_g and T_i with Ga stoichiometry.

결과(Fig.4.12(a))와 해당 결과에 따른 specific volume(cm^3/g)을 계산한 결과(Fig.4.12(b))이다. 또한 Ga 화학양론에 따라 crystal 형태의 IGZO의 specific volume을 값을 계산하여 비교하였고, XRR 측정 결과로 얻은 specific volume과 계산된 crystal 형태의 specific volume을 값을 이용하여 비정질 내 free volume의 비율을 나타내었다. Crystal IGZO의 specific volume 계산을 위해 사용한 수식은 다음과 같다^[31]. 아래 수식에서 왼쪽의 V는 specific volume 오른쪽의 V는 molar volume(g mol^{-1})을 나타내고 M은 molar mass($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)를 나타낸다. In, Ga, Zn 산화물의 mass density는 각각 7.18, 6.44, 5.61 (g/cm^3)^[33,34,35], In, Ga, Zn의 molar mass는 각각 114.82, 69.72, 65.39 (g/mol) 값을 사용하였다^[32]. 해당 값을 사용하여 In, Ga, Zn 산화물의 molar volume 및 molar mass를 계산하였다.

$$V_{c-IGZO} = \frac{\left(\frac{a}{2}\right) * V_{In_2O_3} + \left(\frac{b}{2}\right) * V_{Ga_2O_3} + c * V_{ZnO}}{\left(\frac{a}{2}\right) * M_{In_2O_3} + \left(\frac{b}{2}\right) * M_{Ga_2O_3} + c * M_{ZnO}}$$

$$\frac{V_{Free}}{V_{a-IGZO}} = \frac{V_{a-IGZO} - V_{c-IGZO}}{V_{a-IGZO}} * 100 (\%)$$

비교 결과 Ga의 화학양론이 높을수록 free volume의 비율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 T_g 값을 결정하는 수식에서 E_m 을 보면 분자 값에 해당 하는 평균 q 값은 증가하였지만 분모 값에 원자간의 거리를 나타내는 r_0 해당하는 변수의 값이 free volume 증가로 인해 증가하여 최종적으로 E_m 값의 변화가 매우 작아 T_g 변화에 큰 영향을 주지 못하거나 경향성이 없이 나타난 것으로 추측된다.

	Bonding energy (eV)	Ref.
In-O	1.8 (In_2O_3)	[27]
	1.84 (IGZO)	[28]
Ga-O	2 (Ga_2O_3)	[27]
	2.21 (IGZO)	[28]
Zn-O	1.83 (ZnO)	[27]
	1.60 (IGZO)	[28]

Table. 4.1 Bonding energy of Cations with oxygen in IGZO^[27,28].

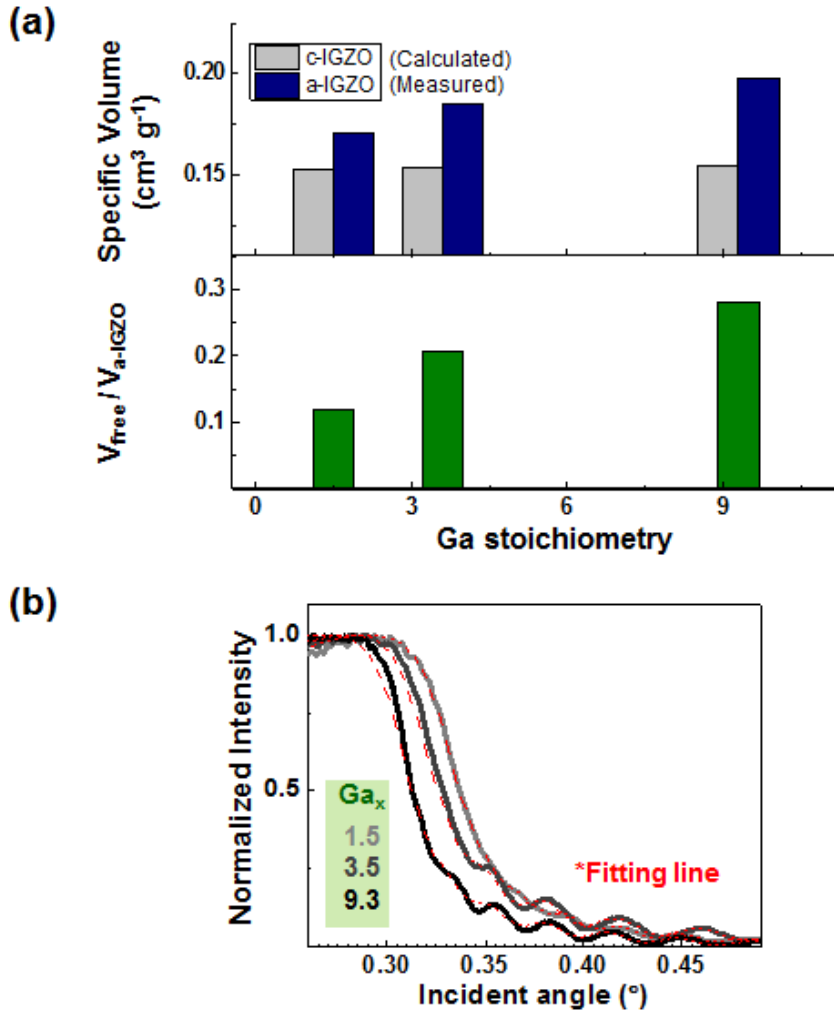


Figure. 4.12 (a) Specific volume of crystalline IGZO(calculated) and amorphous IGZO(measured with XRR) and free volume ratio in amorphous oxide with 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry. (b) XRR data with amorphous IGZO with 1.5, 3.5, 9.3 Ga stoichiometry.

5. 요약 및 결론

본 연구에서는 IGZO 내에서 Ga 화학양론에 따른 전기적 특성의 변화를 관찰하고 박막 곡률의 변화를 통해 전기적 특성의 변화를 예측하고자 하였다.

앞선 결과를 요약하면, 200–300 °C 열처리 구간에서는 열처리 시간에 따른 전기적 특성의 변화가 거의 없으며, 박막 곡률의 변화의 관점에서 보면 곡률의 변화가 거의 발생하지 않는 구간과 일치한다. 400 °C 열처리 구간은 열처리 시간에 따른 전도도의 증가가 보이며 해당 구간에서 곡률의 변화는 급격하게 발생한다. 비정질 IGZO 박막의 densification은 곡률 변화에서 변곡점 온도를 기준으로 급격하게 발생하는 것으로 예측되며 이에 따라 전기적 성질도 시간에 따라 변화하는 것으로 생각된다.

Ga 화학양론이 높은 소자의 경우 높은 열처리 온도하에서도 metal로서의 전이가 발생하지 않았으며, 이는 Ga의 화학양론이 적은 소자의 경우 oxygen deficient related defect의 움직임이 비교적 자유로워 전도 경로를 만들 수 있는 반면 Ga의 화학양론이 높은 경우 oxygen deficient related defect의 움직임이 oxygen과 높은 bonding energy를 가지는 Ga에 의해 제한되어 전도 경로를 만들지 못했기 때문이라고 예측 된다.

전기적 특성 변화와 곡률 변화의 결과를 통해, 열처리 구간에 따른 densification과 그에 따른 전기적 특성의 변화 양상을 예측할 수 있다고 생각한다. 열처리 방식을 통해 특정 성능을 가진 비정질 산화물 반도체를 설계하고 제작할 때 온도에 따른 곡률 변화 분석을 통해 보다

쉽게 열처리 조건을 설계할 수 있을 것이라고 생각한다.

본 실험을 통해 Ga의 화학양론이 높을수록 oxygen deficient related defect의 움직임이 제한된다고 예측하고 있다. 이러한 제한적인 움직임이 oxygen deficient related defect 외 다른 외부 원소에도 비슷하게 작용된다면, 외부 물질의 확산을 통해 구현 할 수 있는 resistive switching과 같은 새로운 전기적 특성에서 영향을 미칠 수 있을 것이라고 생각하며, Ga 화학양론 조절을 통해 그 특성 또한 조절할 수 있다고 생각한다. 해당 연구에 관한 것은 전극 물질을 Mo 이외에 IGZO 내부로 확산할 수 있거나 IGZO 와의 산화환원 반응을 통해 oxygen deficient defect 조절할 수 있는 물질로 대체하여 연구를 진행하고자 계획하고 있다.

References

1. K. Nomura et al., "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-films transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, **432**, 488-492 (2004).
2. H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application", *J. Non-cryst. Solids*, **352**, 851-858 (2006).
3. T. Kamiya et al., "Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors", *NPG Asia Mater.*, **2**(1), 15-22 (2010).
4. J. S. Park et al., "Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices", *Thin Solid Films*, **520**, 1679-1693 (2012).
5. J. Jin et al., "Rollable transparent glass-fabric reinforced composite", *Adv. Mater.*, **22**, 4510-4515 (2010).
6. M.-J. Lee et al., "Low-temperature-grown transition metal oxide based storage materials and oxide Transistors for high-density non-volatile memory ", *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1587-1593 (2009).
7. T. Kamiya et al., "Present status of amorphous In-Ga-Zn-o thin film transistors", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044305 (2011).
8. X. Yu et al., "Metal oxide for optoelectronic applications", *Nature materials*, **15**, 383-396 (2016).
9. H. W. Yeon et al., "Cu diffusion-driven dynamic modulation of the electrical properties of amorphous oxide semiconductor", *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1700336 (2017).

-
10. T. Kamiya et al., “Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: Electronics structure, electron transport, defects and doping”, *Journal of Display Technology*, **5**, 12 (2009).
 11. Z. Q. Wang et al., “Synaptic learning and memory functions achieved using oxygen ion migration/diffusion in an amorphous InGaZnO memristor”, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2759-2765 (2012).
 12. H. W. Yeon et al., “Structural-relaxation driven electron doping in amorphous oxide semiconductors through the increase in concentration of oxygen vacancies in the shallow-donor states”, *NPG Asia Materials*, **8**, e250 (2016).
 13. K. Ide et al., “Structural relaxation in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O”, *JAP*, **111**, 073513 (2012)
 14. M. Kimura et al., “Trap densities in amorphous-In Ga Zn O 4 thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, **92**, 133512 (2008).
 15. C. S. Chuang et al., “Photosensitivity of amorphous IGZO TFTs for active-matrix flat-panel displays”, *SID (Symposium Digest of Technical Papers)*, **39** (3), 1215-1218 (2008).
 16. J. Y. Cho et al., “Structural instability in amorphous In-Ga-Zn-O films investigated by mechanical stress analysis”, *ECS Solid State Letters*, **3** (6), 73-76 (2014).
 17. J. Y. Cho, “*Phase Stability and Electrical Properties of Amorphous Materials for Electronic Devices Investigated by Mechanical Stress*”, Ph D. Dissertation, Seoul National University, Seoul Korea.
 18. H. W. Yeon, “*Thermally Driven Intrinsic and Extrinsic Doping Mechanism in Amorphous Oxide Semiconductors*”, Ph D. Dissertation, Seoul National University, Seoul Korea.

-
19. M. I. Ojovan, “Viscosity and glass transition in amorphous oxides”, *Advances in Condensed Matter Physics*, **2008 (817829)**, 23 (2008).
 20. C. A. Angell et al., “Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids”, *Journal of Applied Physics*, **88**, 3113 (2000).
 21. V. E. Egorushkin et al., “Structural relaxation in amorphous metallic alloys”, *JETP*, **76 (2)** (1993). 1
 22. M. Schreiber, “Phase-change materials: Disorder can be good”, *Nature Materials*, **10 (3)**, 170-171 (2011).
 23. W. Zhang et al., “Role of vacancies in metal-insulator transition of crystalline phase-change materials”, *Nature Materials*, **11**, 952-956 (2012).
 24. J. G. Troughton et al., “Densification of a-IGZO with low-temperature annealing for flexible electronics applications”, *Applied Physics Letters*, **110**, 011903 (2017).
 25. D. H. Kim et al., “Epidermal Electronics”, *Science*, **333 (6044)**, 838-843 (2011).
 26. S. Choi et al., “Stretchable heater using ligand-exchanged silver nanowire nanocomposite for wearable articular thermotherapy”, *ACS Nano*, **9 (6)**, 6626-6633 (2015).
 27. G. E. Thompson et al., “Improving the performance of aerospace alloys”, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, **75 (4)**, 372-379 (2003)
 28. T. Kamiya et al., “Subgap states, doping and defect formation energies in amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO₄ studied by density functional theory”, *Phys. Status Solidi A*, **207 (7)**, 1689-1703 (2010).
 29. B. Ruta et al., “Revealing the fast atomic motions of network glasses”, *Nature communications*, **5**, 3939 (2014).

-
30. S. Jeong et al., “Role of gallium doping in dramatically lowering amorphous-oxide processing temperature for solution-derived indium zinc oxide thin-film transistor”, *Advanced Materials*, **22**(12), 1346-1350 (2010).
 31. T.C. Fung et al., “Two-dimensional numerical simulation of radio frequency sputter amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Journal of applied physics*, **106**, 084511 (2009).
 32. W. D. Callister, *Materials Science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2003.
 33. H. Y. Kim et al., “Low temperature growth of indium oxide thin film by plasma enhanced atomic layer deposition using liquid dimethyl(N-ethoxy-2,2-dimethylpropanamido)indium for high-mobility thin film transistor application”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26924-26931 (2016).
 34. Q. Zhang et al., “Dependency of mechanochemical reactions forming complex oxides on the crystal structures of starting oxides”, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, **39**, 5527 – 5530 (2004).
 35. X. Wang et al., “Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation”, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 8582-8590 (2010).
 36. P. Y. Huang et al., “imaging atomic rearrangements in two-dimensional silica glass: watching silica’s dance”, *Science*, **342**, 224-227 (2013).

Abstract

The most notable feature of amorphous oxide is irregular atomic arrangement. Due to its unordered atomic structure, it shows outstanding properties in various aspects such as mechanical flexibility, large-area production and transparency. In addition, amorphous oxide is regarded as emergent material for future electronic devices.

Amorphous oxide is thermodynamically metastable due to unordered atomic structure and it has been reported to undergo rearrangement of atoms called structural relaxation (SR) even below the glass transition temperature. Some properties of amorphous oxide change during structural relaxation. However, understanding and controlling for the structural relaxation is not fully identified. Amorphous In-Ga-Zn-O (IGZO), actively under study, has various electron states depending on the atomic environment of O atoms, which is the main factor for determining electrical characteristics. The distribution of electron states and the followed electrical properties may change during structural relaxation due to the change of the atomic environment around the O, but the way to control them is not well known.

In order to develop more delicate amorphous oxide semiconductor devices, it is necessary to fully understanding the structure relaxation and structural relaxation induced property change in amorphous oxide.

In this study, the stoichiometry of Ga, which has the larger O bonding energy than In and Zn in IGZO, was controlled. Structural relaxation and electrical characteristics of Ga stoichiometry controlled IGZO were observed. Ga stoichiometry was controlled by co-sputtering, and the structural relaxation that occurred during the annealing was observed through the curvature change of the thin

film. Electrical conductance was measured with devices having capping layer to prevent react with ambient.

The higher the stoichiometry of Ga, the lower the conductance was seen under the same annealing conditions, which is predicted to be due to the increase in the amount of Ga, resulting increase in the average bonding energy with O and a decrease in the formation of O deficient donors. It was found that the conductivity was maintained almost constant regardless of the annealing time in the low temperature range (~ 300 °C) for all stoichiometry of Ga. Conductivity increased with annealing time from 400 °C temperature. In the 500 °C, it was observed that the current flow was similar to metal level when the Ga stoichiometry was low (1.5), and the resistance was increased as the substrate temperature increased like resistance of metal. At the same time, the area dependence of conductivity has disappeared. It is predicted that when the stoichiometry of Ga is low, the donors associated with O are aligned to form a local conduction path at high annealing temperature conditions. However, when the stoichiometry of Ga is high, the area dependence is maintained even at the high annealing temperature, and it is predicted that the local conduction path is not formed.

The change of the conductivity with annealing temperature was interpreted by the change of curvature of the amorphous IGZO thin film. The little increase of the curvature of the thin film was observed up to about 300 °C, which is expected to be due to little densification of the thin film. After 300 °C, in which the conductivity was increased with annealing time, the curvature of the thin film rapidly increased. The increase in conductivity with annealing time is expected to be caused by rapid densification in this temperature region. Regardless of the stoichiometry of Ga, the similar curvature change tendency was observed.

The cation stoichiometry of amorphous IGZO is controlled to change the atomic environment of O atoms and to control the electrical characteristics change during structural relaxation. In addition, we suggest a method to predict the change of electrical property during structural relaxation by measuring curvature change.

Keywords: Amorphous oxide, structural relaxation, IGZO, densification, stoichiometry, electrical property, curvature, cation